

Anwendung des erweiterten KALMAN-Filters zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

an

der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

Dipl.-Ing. Andreas Polster
geb. am 16.01.1978 in Dresden

Tag der Einreichung: 26.01.2009

Tag der Verteidigung: 14.07.2009

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. W. Klöden

Prof. Dr. rer. nat. habil. T. Bley

Dr.-Ing. E. Friedrich

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik an der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden. Die Anwendung von mathematischen Methoden der Modellbildung und Identifikation auf den Biogasprozess wurde hier durch Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Klöden und Dr.-Ing. Joachim Brummack initiiert.

Mein besonderer und herzlicher Dank gilt Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Klöden und Dr.-Ing. Joachim Brummack für die intensive Betreuung und für die vielen fachlichen Anregungen und Diskussionen, die maßgeblich zum Entstehen der Arbeit beigetragen haben. Herrn Prof. Dr.rer.nat. habil. Thomas Bley und Herrn Dr.-Ing. Eberhard Friedrich danke ich für die Übernahme der Zweitgutachten.

Herrn Dr. Jürgen Pröter und Frau Barbara Fritsche vom Deutschen Biomasseforschungszentrum danke ich für die kritische Durchsicht der Arbeit und die vielen wertvollen Hinweise.

Meinen Kollegen Herrn Ludwig Dröge, Frau Kathrin Mende, Frau Erika Noack und Herrn Jens Hennig möchte ich für ihre stets zuverlässige Hilfsbereitschaft und die produktive Zusammenarbeit danken. Meinem ehemaligen Kollegen Karsten Chromik und der ehemaligen Aufbaustudentin Silvia Börschel möchte ich für die sehr gute und produktive Zusammenarbeit meinen Dank sagen.

Herrn Andre Wufka und Herrn Axel Kühnert danke ich für die unkomplizierte und freundliche Zusammenarbeit.

Nicht zuletzt gilt mein besonderer und herzlichster Dank meiner Familie.

Kurzreferat

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung eines Systems zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen. Die für eine objektive Bewertung des aktuellen Prozesszustands im Fermenter benötigten Zustandsgrößen sind die Milieubedingungen im anaeroben System. Dazu gehören insbesondere die Konzentration flüchtiger organischer Säuren, die Konzentration organischer Trockensubstanz, die Kapazität des Karbonatpuffersystems sowie die Konzentrationen von Schwefel- und Stickstoffverbindungen in der Flüssigphase des Fermenters. In der Praxis der Biogaserzeugung müssen diese Zustandsgrößen im Labor bestimmt werden. Gegenwärtig existieren keine verzögerungsfreien Bestimmungsmethoden, die unter praktischen Bedingungen zuverlässig eingesetzt werden können. Die Bewertung des Prozesszustands auf Basis dieser Zustandsgrößen ist somit nur mit zeitlicher Verzögerung möglich.

Die Entscheidungsfindung im Rahmen der Prozessführung in Biogasanlagen erfolgt entsprechend des Stands der Technik auf der Grundlage von Messgrößen mit verzögerungsfreien Bestimmungsmethoden. Insbesondere die Biogasmenge, die Biogaszusammensetzung und der pH-Wert der Flüssigphase im Fermenter werden an großtechnischen Anlagen kontinuierlich erfasst. Diese Größen sind als Summenparameter zu interpretieren, die die Prozesszustandsgrößen der Flüssigphase gewichtet repräsentieren. Die physikalisch-biochemischen Zusammenhänge zwischen den Mess- und Zustandsgrößen lassen sich mathematisch durch Stoffbilanzen und bekannte kinetische Modellansätze beschreiben. Auf der Grundlage von aktuellen Messdaten lassen sich so die Zustandsgrößen der Flüssigphase schätzen und für die Bewertung des aktuellen Prozesszustands einer Biogasanlage nutzen.

Die Mehrzahl der dem Stand der Technik entsprechenden Berechnungsmodelle setzen die Zustandsgrößen im Zulauf als bekannt voraus. Da aber auch für diese Größen keine verzögerungsfreien Bestimmungsmethoden existieren und in der Praxis der Biogaserzeugung häufig Schwankungen in den Substrateigenschaften auftreten, wurde in dieser Arbeit eine Methodik entwickelt, auch die Zustandsgrößen des Zulaufs aus den Messgrößen zu rekonstruieren. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz eines Systems zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen unter praktischen Bedingungen.

Mathematische Modelle zur Beschreibung von komplexen anaeroben biologischen Abbauvorgängen enthalten trotz des hohen Abstraktionsgrads eine Vielzahl von unbekannten Parametern. Zur Bewertung der Vorhersagegenauigkeit wurde die entwickelte Systemlösung unter praktischen Einsatzbedingungen an einer Biogaspiplantage und einer landwirtschaftlichen Biogasanlage zur Zustandsbeobachtung angewendet. In beiden Fällen konnten die Prozesszustandsgrößen in der Flüssigphase des Fermenters sowie im Zulauf mit einer dem Anwendungsfall entsprechenden Genauigkeit berechnet werden. Damit leistet die vorliegende Arbeit einen Beitrag zur Optimierung des Betriebs von Biogasanlagen und der Erhöhung der Energieeffizienz bei der Nutzung nachwachsender Rohstoffe sowie biologischer Rest- und Abfallstoffe.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	II
Kurzreferat	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	VI
Nomenklatur	VIII
1 Einleitung und wissenschaftliche Motivation	1
1.1 Anwendung der Methangärung zur Biogaserzeugung	1
1.2 Prozesszustandsbestimmung in Biogasanlagen – Situationsanalyse	3
1.3 Zielstellung, Einordnung und Abgrenzung der Arbeit	5
1.4 Entwicklung einer Systemlösung zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen – Arbeitsschritte und Struktur der Arbeit	7
2 Modellbildung und Identifikation für den Prozess der Methangärung	9
2.1 Methodische Vorgehensweise bei der Prozessidentifikation	9
2.2 Methodische Vorgehensweise bei der Modellbildung	11
2.3 Theoretische Prozessanalyse für Systemblock I: Anaerober mikrobiologischer Abbau	13
2.3.1 Makroskopische Beschreibung biologischer Reaktionsmechanismen	13
2.3.2 Makroskopische Stoffbilanzen	14
2.3.3 Kinetische Ansätze zur Beschreibung der mikrobiellen Wachstumsrate	16
2.4 Theoretische Prozessanalyse für Systemblock II: Physikalisch-chemisches Verhalten der Stoffe im Reaktionsraum	19
2.4.1 Dissoziationsgleichgewichte	20
2.4.2 Phasengleichgewichte	25
2.4.3 Stofftransport über die Phasengrenze	31
2.5 Theoretische Prozessanalyse für Systemblock III: Milieubedingungen des anaeroben Systems	34
2.5.1 Berechnung des pH-Werts	34
2.5.2 Puffersystem	36
2.6 Schlussfolgerungen aus der theoretischen Prozessanalyse	38
2.7 Entwicklung eines Prozessmodells	41
2.7.1 Modellbildung auf der Grundlage der theoretischen Prozessanalyse	41
2.7.2 Berechnung der mikrobiellen Wachstumsraten	45
2.7.3 Bilanzierung der Gasfreisetzung	46
2.7.4 Linearisierung des kontinuierlichen Prozessmodells (Zustandsraumdarstellung)	48
2.7.5 Struktureigenschaften des Zustandsraummodells	49
2.7.6 Implementierung	52
2.8 Prozessidentifikation durch Parameter- und Zustandsschätzung	53
2.8.1 Prozessmessgrößen im Identifikationsprozess	53
2.8.2 Modellparameter im Identifikationsprozess	54
2.8.3 Mathematische Verfahren zur Prozessidentifikation in Biogasanlagen	55
2.8.4 Methode der kleinsten Quadrate (MKQ) zur Parameterschätzung	56
2.8.5 Das erweiterte KALMAN-Filter zur Prozesszustands- und Parameterschätzung	56
3 Experimentelle Untersuchungen zur Verifizierung der Systemlösung	59
3.1 Methodische Vorgehensweise	59
3.2 Fehlerquellen bei den experimentellen Untersuchungen	62
3.3 Versuchsreihe 1	63
3.3.1 Anlagenbeschreibung	63
3.3.2 Versuchsziel und Versuchsdurchführung	64
3.3.3 Versuchsergebnisse	64

3.4	Versuchsreihe 2	67
3.4.1	Anlagenbeschreibung	67
3.4.2	Versuchsziel und Versuchsdurchführung	67
3.4.3	V Versuchsergebnisse	68
4	Prozesssimulation zur Verifizierung der Systemlösung	71
4.1	Genauigkeitsanforderungen an die Prozesssimulation	71
4.2	Methodische Vorgehensweise bei der Prozessidentifikation	72
4.3	Randbedingungen der Prozesssimulation	74
4.3.1	Anfangszustand der Prozesssimulation	74
4.3.2	Beschreibung der Rauschprozesse	75
4.3.3	Festlegung der nicht identifizierten Modellparameter	76
4.4	Prozesssimulation für Versuchsreihe 1	78
4.4.1	Simulation des Prozessverlaufs in der Flüssigphase	78
4.4.2	Simulation des Prozessverlaufs in der Gasphase	81
4.4.3	Simulation des vollständigen Prozessverlaufs	83
4.4.4	Simulation der Prozesseingangsgrößen	85
4.4.5	Auswertung der Prozesszustands- und Parameterschätzung	89
4.4.6	Schlussfolgerungen aus der Prozesssimulation für Versuchsreihe 1	90
4.5	Prozesssimulation für Versuchsreihe 2	91
4.5.1	Simulation des Prozessverlaufs in der Flüssigphase	93
4.5.2	Simulation des Prozessverlaufs in der Gasphase	95
4.5.3	Simulation des vollständigen Prozessverlaufs	97
4.5.4	Simulation der Prozesseingangsgrößen	98
4.6	Schlussfolgerungen aus der Prozesssimulation	101
5	Vorgehensweise bei der Anwendung der Systemlösung	103
5.1	Anlagenparameter	103
5.2	Prozessmessgrößen	103
5.3	Angangswerte, Justierung und Kalibrierung	104
5.4	Voraussetzungen für eine technische Realisierung	105
6	Zusammenfassung und Ausblick	107
7	Quellenverzeichnis	110
	Verzeichnis der Anhänge	117
	Anhang A	A-I
	Anhang B	B-I
	Anhang C	C-I

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Phasen der Biogasentstehung (u.a. [7], [29], [44]).....	2
Tabelle 2-1: Stoffbilanzen der Methangärung I (Modell des kontinuierlich betriebenen, vollständig durchmischten Rührkessels)	14
Tabelle 2-2: Stoffbilanzen der Methangärung II (Modell des kontinuierlich betriebenen, vollständig durchmischten Rührkessels)	16
Tabelle 2-3: Prozessschrittindizierung Systemblock I.....	16
Tabelle 2-4: Kritische Zustandsgrößen der Biogaskomponenten [79].....	26
Tabelle 2-5: Literaturübersicht zu den berücksichtigten Abbauschritten bei der Bilanzierung des biologischen Stoffumsatzes bei der Methangärung (ausgewählte Quellen, nicht vollständig).....	42
Tabelle 2-6: Nomenklatur der Zustandsgrößen im Prozessmodell	43
Tabelle 2-7: Zustandsraummodell – allgemeine Form (oben) und in der Form , die für die mathematische Beschreibung der Methangärung in Biogasanlagen anzuwenden ist (unten)	48
Tabelle 2-8: Messgrößen für die Prozessidentifikation	53
Tabelle 2-9: Linearisiertes Prozessmodell in Zustandsraumdarstellung für den zeitdiskreten, zeitvarianten Fall unter Berücksichtigung stochastischer Störungen	57
Tabelle 2-10: Systemgleichungen des erweiterten KALMAN-Filters für zeitdiskrete Systeme	57
Tabelle 2-11: Zeitdiskretes linearisiertes Prozessmodell mit dem um den Parametervektor erweiterten Zustandsvektor	58
Tabelle 3-1: Zuordnung der Zustandsgrößen zu den Messgrößen	60
Tabelle 3-2: Analytische Bestimmungsmethoden für die Zustandsgrößen in der Flüssigphase	61
Tabelle 3-3: Anlagen- und Prozessparameter der Biogasanlage (Versuchsreihe 1).....	64
Tabelle 3-4: Analytisch bestimmte Prozesseingangsgrößen (Versuchsreihe 1).....	65
Tabelle 3-5: Analytisch bestimmte Zustandsgrößen der Flüssigphase im Simulationszeitraum (Versuchsreihe 1).....	65
Tabelle 3-6: Anlagen- und Prozessparameter der Biogasanlage (Versuchsreihe 2).....	67
Tabelle 3-7: Analytisch bestimmte Prozesseingangsgrößen (Versuchsreihe 2).....	68
Tabelle 3-8: Analytisch bestimmte Zustandsgrößen der Flüssigphase im Simulationszeitraum (Versuchsreihe 2).....	69
Tabelle 5-1: Messgrößen und deren Anwendung zur Zustandsbeobachtung	104

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Entwicklung des Anlagenbestands und der installierten elektrischen Leistung von Biogasanlagen in Deutschland im Zeitraum 1999 - 2007 [105].....	2
Abbildung 1-2: Aufbau der Arbeit	8
Abbildung 2-1: Bilanzraum um einen kontinuierlich betriebenen Fermenter zur Flüssigvergärung unter Annahme vollständiger Durchmischung	12
Abbildung 2-2: Teilprozesse der Methangärung - Systematisierung [14]	12
Abbildung 2-3: Grundlegende biologische Reaktionsmechanismen [91].....	13
Abbildung 2-4: Biologische Prozessschritte der Methangärung.....	15
Abbildung 2-5: Korrekturfaktoren für die mikrobiellen Wachstumsraten OBEN: $\mu(T)$ nach [104] (Parameter aus [7]); UNTEN: $\mu(pH)$ nach [3]	19
Abbildung 2-6: Allgemeine Darstellung des Verhaltens von Stoffen im Reaktionsraum	20
Abbildung 2-7: Dissoziationsgleichgewicht des anorganischen Kohlenstoffs bei verschiedenen Ionenstärken $t=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[I]$: mol/l	23
Abbildung 2-8: Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffs bei verschiedenen Ionenstärken, $t=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[I]$: mol/l	23
Abbildung 2-9: Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniaks bei verschiedenen Ionenstärken, $t=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[I]$: mol/l	24
Abbildung 2-10: Dissoziationsgleichgewicht organischer Säuren bei verschiedenen Ionenstärken (OBEN: Essigsäure UNTEN: Propionsäure), $t=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[I]$: mol/l.....	24
Abbildung 2-11: Verlauf des Sattedampfdrucks von CO_2 , NH_3 und H_2S	27
Abbildung 2-12: Phasengleichgewicht von CO_2 nach dem HENRY'schen Gesetz (HENRY) und dem RAOULT-DALTON-Gesetz (R&D); Messwerte (MW) aus [17]	28

Abbildung 2-13: Phasengleichgewicht von H_2S nach dem HENRY'schen Gesetz (HENRY), dem RAOULT-DALTON-Gesetz (R&D) und dem in [82] experimentell ermittelten Zusammenhang; Messwerte (MW) aus [17].....	28
Abbildung 2-14: Phasengleichgewicht von NH_3 nach dem HENRY'schen Gesetz (HENRY) und dem RAOULT-DALTON-Gesetz (R&D).....	29
Abbildung 2-15: Phasengleichgewicht von CH_4 nach dem HENRY'schen Gesetz (HENRY)	29
Abbildung 2-16: Berechnung des pH-Werts mit Messwerten aus [17] (K^+ iterativ)	36
Abbildung 2-17: Verteilung des anorganischen Kohlenstoffs im Reaktionsraum ($6 < pH < 8$)	37
Abbildung 2-18: KALMAN-Zerlegung des Zustandsraummodells	51
Abbildung 2-19: Ablauf der Prozessidentifikation mit dem KALMAN-Filter für zeitdiskrete Systeme	57
Abbildung 3-1: Prinzipielle Vorgehensweise bei der analytischen Bestimmung der Zustandsgrößen der Flüssigphase [17].....	61
Abbildung 3-2: Messwerte für die Gasproduktion (oben) und die Gaszusammensetzung (mitte und unten) im Versuchszeitraum (Versuchsreihe 1)	66
Abbildung 3-3: Messwerte der Gasphasenkonzentrationen von CH_4 und CO_2 (oben) und des Biogasvolumenstroms (unten) im Versuchszeitraum (Versuchsreihe 2).....	69
Abbildung 3-4: Messwerte der Gasphasenkonzentrationen von O_2 (oben) und H_2S (unten) im Versuchszeitraum (Versuchsreihe 2).....	70
Abbildung 4-1: Methodik der zweistufigen Prozessidentifikation	74
Abbildung 4-2: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesszustandsgrößen der Flüssigphase TIC (oben links), flüchtige organische Säuren (oben rechts), Gesamtstickstoff (unten links) und Schwefelwasserstoff (unten rechts).....	79
Abbildung 4-3: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesszustandsgröße oTS (links) und der Prozessmessgröße pH-Wert (rechts)	81
Abbildung 4-4: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozessmessgrößen der Gasphase CH_4 und CO_2 Konzentration (links) sowie Volumenstrom Biogas (rechts)	82
Abbildung 4-5: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozessmessgröße H_2S Konzentration (links) und berechneter Verlauf der Ammoniakkonzentration (rechts) in der Gasphase.....	83
Abbildung 4-6: Berechneter Verlauf der mikrobiellen Wachstumsraten (links) und der Bakterienkonzentrationen (rechts).....	84
Abbildung 4-7: Verlauf des identifizierten Modellparameters K_{la} (Startwert $70 d^{-1}$)	85
Abbildung 4-8: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgrößen der Flüssigphase TIC (links) und flüchtige organische Säuren (rechts),	86
Abbildung 4-9: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgrößen der Flüssigphase Gesamtstickstoff (links) und Schwefelwasserstoff (rechts)	87
Abbildung 4-10: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgröße oTS	88
Abbildung 4-11: Berechneter Verlauf der Prozesseingangsgrößen Bakterienkonzentrationen.....	88
Abbildung 4-12: Oben: Verlauf der Abweichungen zwischen den mittels dem erweiterten KALMAN-Filter berechneten Prozessmessgrößen und den Messwerten; Unten: Rang der Beobachtbarkeitsmatrix (OBSV) und Steuerbarkeitsmatrix (CTRB) im Verlauf der Simulation... ..	89
Abbildung 4-13: Zweistufige Prozessidentifikation unter Berücksichtigung der Entschwefelung	92
Abbildung 4-14: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesszustandsgrößen der Flüssigphase TIC (links) und flüchtige organische Säuren (rechts)	93
Abbildung 4-15: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesszustandsgrößen der Flüssigphase Gesamtstickstoff (links) und Schwefelwasserstoff (rechts)	94
Abbildung 4-16: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesszustandsgröße oTS (links) und der Prozessmessgröße pH-Wert (rechts)	95
Abbildung 4-17: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozessmessgrößen CH_4 - und CO_2 - Konzentration (oben links), Volumenstrom Biogas (oben rechts), H_2S Konzentration mit und ohne Entschwefelung (oE) (unten links) und berechneter Verlauf der Ammoniakkonzentration (unten rechts)	96
Abbildung 4-18: Berechneter Verlauf der mikrobiellen Wachstumsraten (links) und der Bakterienkonzentrationen (rechts).....	97
Abbildung 4-19: Verlauf des identifizierten Modellparameters K_{la} (Startwert $1 d^{-1}$)	98
Abbildung 4-20: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgrößen der Flüssigphase TIC (links) und flüchtige organische Säuren (rechts)	99
Abbildung 4-21: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgrößen der Flüssigphase Gesamtstickstoff (links) und Schwefelwasserstoff (rechts)	100
Abbildung 4-22: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgröße oTS	101

Nomenklatur

Abkürzungen

BHKW	Blockheizkraftwerk
bzw.	Beziehungsweise
ca.	zirka
DGLS	Differentialgleichungssystem
ein	Prozesseingang / Eingangszustand
Ma.-%	Masseprozent
mess:	analytisch bestimmter Wert / Messwert
NAWARO	nachwachsende Rohstoffe
o.g.	oben genannt
R&D	RAOULT-DALTON-Gesetz
Re	Realteil
RP	Reaktionspartner
s.	siehe
sim-nl	Schätzwert auf Basis des nichtlinearen kontinuierlichen Prozessmodells
sim-ob	Schätzwert auf Basis des erweiterten KALMAN-Filters (ob: observer)
vgl.	Vergleich
Vol.-%	Volumenprozent
→	tendiert / strebt gegen den Wert

Physikalisch / mathematische Formelzeichen

a	spezifische Fläche	$[m^2/m^3]$
A	n x n Systemmatrix	
A_γ	DEBYE-HÜCKEL Proportionalitätsfaktor	$\left[\frac{\sqrt{\text{mol}}}{\sqrt{l^3}} \right]$
B	n x n Steuermatrix	
C	m x n Beobachtungs- bzw. Koppelmatrix	
c	Flüssigphasenkonzentration	$[\text{mol}/l] / [\text{g}/l]$
d	Durchmesser	$[\text{mm}] / [\text{m}]$
D	Durchflussrate	$[d^{-1}]$
D	m x n Durchgangsmatrix	
g	Erdbeschleunigung (9,81 m/s ²)	
I	Ionenstärke einer Elektrolytlösung	$[\text{mol}/l]$
I	Einheitsmatrix	
K	Verstärkungsmatrix (KALMAN-Matrix)	
K_D	Dissoziationskonstante	$[-]$
K_H	HENRY-Koeffizient	$[\text{mg}/(l \cdot \text{bar})]$
K_{la}	Stoffübergangskoeffizient	$[h^{-1}] / [d^{-1}]$
K_L	Filmkoeffizient	$[m^3/(m^2 \cdot h)]$
m	Masse	$[\text{mg}] / [\text{g}] / [\text{kg}]$
\dot{m}	Massestrom	$[\text{kg}/h] / [\text{kg}/d]$
M	molare Masse	$[\text{g}/\text{mol}] / [\text{kg}/\text{kmol}]$
n	Stoffmenge	$[\text{mol}]$
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$[\text{mol}/h] / [\text{mol}/d]$
p	Druck	$[\text{bar}] / [\text{Pa}]$
P	Kovarianzmatrix des Schätzfehlers	
Q	Kovarianzmatrix des Prozessrauschens (positiv semidefinit)	
\bar{R}	allgemeine Gaskonstante (8,3145 kJ/(kmol*K))	
R	Kovarianzmatrix des Messrauschens (positiv definit)	

t	Zeit	[s] / [h] / [d]
T	Temperatur	[K] / [°C]
u	n x 1 Vektor Eingangsgrößen (Steuer- bzw. Eingangsvektor)	
\bar{V}	spezifisches molares Volumen	[m³/mol]
V	Volumen	[m³]
\dot{V}	Volumenstrom	[m³/h] / [m³/d]
x	n x 1 Vektor der Zustandsgrößen (Zustandsvektor)	
y	m x 1 Vektor der der Ausgangsgrößen (Messvektor)	
Z	Realgasfaktor	[-]
z	Ionenladung	[-]
β	Wechselwirkungsparameter zwischen Ionen	[-]
ε	Anteil des vollständig durchmischten Volumens im Fermenter	
γ	Aktivitätskoeffizient	[-]
η	dynamische Viskosität	[Pa·s] / [Poise]
φ	Fugazitätskoeffizient	[-]
λ	Eigenwert einer Matrix	
ν	kinematische Viskosität	[m²/s]
Θ	p x 1 Vektor der Schätzparameter	
ρ	Dichte	[g/l] / [kg/m³]
σ	Oberflächenspannung	[kg/s²]
ξ	Masseanteil	[kg/kg]
ψ	Molanteil	[mol/mol]

Chemisch / biologische Formelzeichen

A ⁻	Anionen / dissoziierte Säure allgemein	[mol/l] / [mg/l]
A1, A2, A3	Konstanten in Gl. 2-19 (Werte in Abb. 2-4)	[-]
AC ⁻	dissoziierte Essigsäure	[mol/l] / [mg/l]
C	anorganischer Kohlenstoff in der Flüssigphase	[mol/l] / [mg/l]
CH ₄ (g)	Gasphasenkonzentration von Methan	[Vol.-%] / [m³/m³]
CO ₂ (aq)	Konzentration von gelöstem Kohlenstoffdioxid	[mol/l] / [mg/l]
CO ₂ (g)	Gasphasenkonzentration von Kohlenstoffdioxid	[Vol.-%] / [m³/m³]
CO ₃ ²⁻	Karbonationen	[mol/l] / [mg/l]
E1, E2	Konstanten in Gl. 2-24, Werte in Abb. 2-8	[J/(g*mol)]
FOS	flüchtige organische Säuren (Essigsäureäquivalent)	[mol/l] / [mg/l]
H ⁺	Hydroniumionen	[mol/l]
HA	Säure allgemein	[mol/l] / [mg/l]
HAC	undissoziierte Essigsäure	[mol/l] / [mg/l]
HCO ₃ ⁻	Bikarbonationen	[mol/l] / [mg/l]
HPro	undissoziierte Propionsäure	[mol/l] / [mg/l]
HS ⁻	Hydrosulfidionen	[mol/l] / [mg/l]
H ₂ S	gesamter organischer Schwefelwasserstoff der Flüssigphase	[mol/l] / [mg/l]
H ₂ S(aq)	gelöster Schwefelwasserstoff	[mol/l] / [mg/l]
H ₂ S(g)	Gasphasenkonzentration von Schwefelwasserstoff	[ppm] / [Vol.-%]
k	Ausbeutekoeffizient	[kg/kg]
K ⁺	Ausgleichsionenkonzentration	[mol/l] / [mg/l]
K _i	Substratinhibitionskonstante	[g/l] / [mol/l]
K _s	MICHAELIS-MENTEN-Konstante	[g/l]/[mol/l]
N	Gesamtstickstoff in der Flüssigphase	[mol/l] / [mg/l]
NH ₃ (aq)	gelöstes Ammoniak	[mol/l] / [mg/l]
NH ₃ (g)	Gasphasenkonzentration von Ammoniak	[ppm] / [Vol.-%]
NH ₄ ⁺	Ammoniumionen	[mol/l] / [mg/l]
oTS	Konzentration organischer Trockensubstanz	[mg/l]
OH ⁻	Hydroxidionen	[mol/l]
p _{CO2}	Partialdruck von Kohlenstoffdioxid im Gas	[bar] / [Pa]

p_{H_2S}	Partialdruck Schwefelwasserstoff im Gas	[Pa] / [ppm]
p_{Kt}, p_{Kh}	Konstanten in Gl. 2-20, Werte in Abb. 2-4	[-]
p_{NH_3}	Partialdruck von Ammoniak im Gas	[Pa] / [bar]
P	Produktkonzentration	[mol/l] / [mg/l]
Pro^-	dissoziierte Propionsäure	[mol/l] / [mg/l]
r	Umwandlungskoeffizient	[kg/(m ³ *h)]
S	Säurekonzentration	[mol/l] / [mg/l]
S^-	lösliche organischer Säuren - dissoziiert	[mol/l] / [mg/l]
S^{2-}	2. Dissoziationsstufe des Sulfids	[mol/l] / [mg/l]
TIC	total inorganic carbon	[mol/l] / [mg/l]
X	Zell- bzw. Mikroorganismenkonzentration	[mol/l] / [kg/m ³]
Y	Ausbeutekoeffizient	[kg/kg]
α	Biomasserückhalt ($\alpha \in [0,1]$)	[-]
μ	spezifische Wachstumsrate	[d ⁻¹]

Hilfsvariablen

i,j,k,m,n,p	Laufvariablen
k	Zeittakt bzw. Zeitindex
Δ	Differenz / Abweichung

Indizes

AC	acetogene Bakterien	v	lebend
aq	gelöst	x	Zellwachstum
B	beobachtbar / Beobachtbarkeit	X	biologische Gasfreisetzung
\bar{B}	nicht beobachtbar	ZL	Zell-Lysis
BG	Biogas	Θ	Schätzparameter
CH ₄	Methan	0	Eingangszustand
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	1	Hydrolyse
d	Desaktivierung	2	Acidogenese
e	endogene Respiration	3	Acetogenese
F	Fermenter	4	Methanogenese
g	gasförmig		
ges	gesamt	+	Bildung / nächster Zeittakt
G	Gasphase	\pm	Ion
Gas	Gas	-	Verbrauch / vorangegangener Zeittakt
k	kritisch		
L	Flüssigphase	*	quasistationärer Zustand bzw. Gleichgewichtszustand
m	Zellerhaltung		
max	Maximal	\wedge	mit dem erweiterten Kalman-Filter geschätzter Wert
mess	analytisch bestimmter Wert		
p	Produkt		
s	Substrat		
s	Sattdampfdruck		
S	steuerbar / Steuerbarkeit		
\bar{S}	nicht steuerbar		
SW	Schwefelwasserstoff		

1 Einleitung und wissenschaftliche Motivation

1.1 Anwendung der Methangärung zur Biogaserzeugung

Biogas ist ein Gemisch verschiedener Gase, das aus dem brennbaren Methan (50 – 63 Vol.-%), Kohlendioxid (37 – 50 Vol.-%), Schwefelwasserstoff (< 1 Vol.-%), Wasserstoff (<1 Vol.-%) und Ammoniak (<1 Vol.-%) besteht [13], [29], [103]. Biogas ist ein Reaktionsprodukt des mikrobiellen Abbaus von Biomasse unter Sauerstoffabschluss (anaerobe Vergärung). Sauerstoff und Stickstoff werden in einigen Veröffentlichungen auch als Biogasbestandteile aufgeführt (z.B. [29], [103]), wobei der Ursprung aber nicht in den anaeroben Abbauprozessen begründet ist, sondern aus der Anwendung von biologischen Verfahren zur Biogasentschwefelung resultiert.

Die anaerobe Vergärung von Biomasse wird durch Methanbakterien realisiert, die zu den ältesten Lebensformen der Erde gehören [13]. Der Prozess der anaeroben Vergärung wurde der Natur abgeschaut und ist schon seit Langem bekannt. Schon Plinius berichtet über Irrlichter in Mooren, die aus heutiger Sicht auf die Aktivität von Methanbakterien zurückzuführen sind [87]. Aufgrund der Treibstoffknappheit in Deutschland in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde die Biogastechnologie zu dieser Zeit sogar als eine Möglichkeit zur autonomen Energieversorgung der Landwirtschaft gesehen. Mit Beginn des Ölzeitalters erlebte die Biogastechnologie in Deutschland ihren Niedergang, der durch die Ölkrise 1973 auch nur teilweise aufgehalten werden konnte [87].

Aktuell gewinnt die Energieerzeugung auf Basis von CO₂ neutralen, regenerativen Energiequellen wieder an Bedeutung [23]. Die Gründe hierfür liegen in der Endlichkeit der nicht regenerativen Energiequellen und einer zunehmenden Sensibilisierung der Bevölkerung in Bezug auf den Umweltverbrauch bei deren energetischer Nutzung. Aufgrund der guten Speicherfähigkeit besitzt die Biomasse und damit auch das Biogas eine bedeutende Stellung unter den regenerativen Energiequellen. Den größten Anteil an der Stromerzeugung aus Biomasse liefert die Biogastechnologie [24].

Seit 1999 erfolgt ein kontinuierlicher Anstieg des Anlagenbestands von Biogasanlagen (Abbildung 1-1). Zur Biogasproduktion können prinzipiell alle Stoffe eingesetzt werden, deren Hauptkomponenten Fette, Eiweiße oder Kohlenhydrate sind. Die prozesstechnischen Anforderungen an die Struktur und die stoffliche Zusammensetzung der Substrate sind minimal, so dass in Bezug auf die verfügbaren Mengen ein großes, bisher immer noch unerschlossenes Energiepotenzial zur Verfügung steht [112].

Biogas ist das Stoffwechselprodukt allgegenwärtiger, anaerober, mikrobieller Mischpopulationen. Entsprechend des aktuellen Stands des Wissens realisieren vier Hauptgruppen von Mikroorganismen den anaeroben Abbau von organischer Materie. Aus diesem Grund wird die Biogasentstehung in vier Phasen unterteilt (Tabelle 1-1).

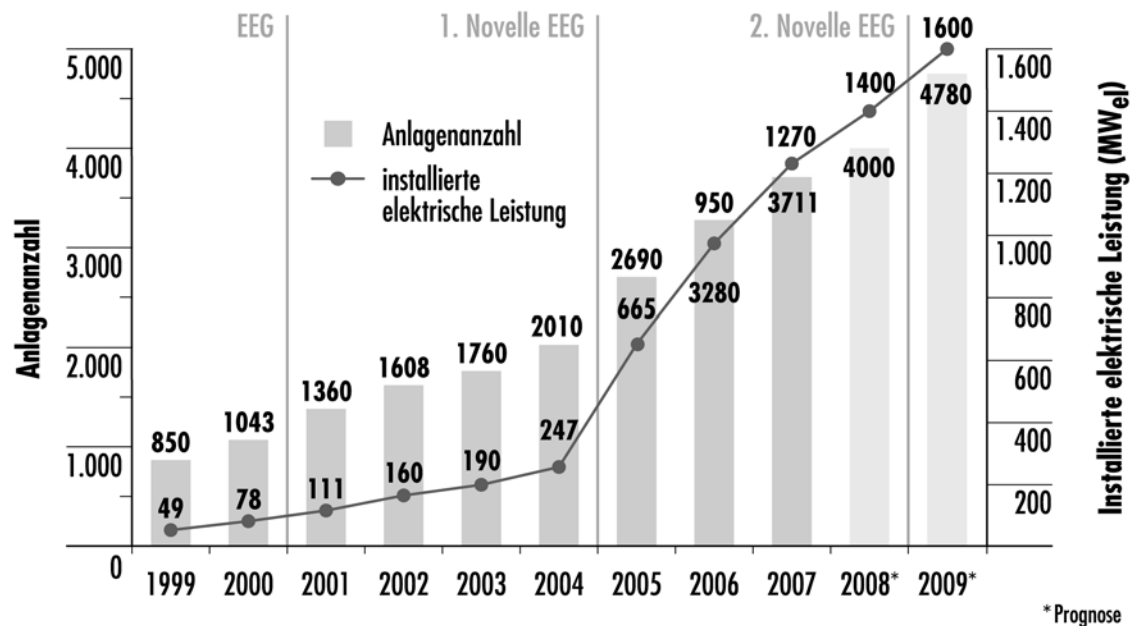


Abbildung 1-1: Entwicklung des Anlagenbestands und der installierten elektrischen Leistung von Biogasanlagen in Deutschland im Zeitraum 1999 - 2007 [105]

Tabelle 1-1: Phasen der Biogasentstehung (u.a. [7], [29], [44])

1. Hydrolyse	Hydrolisierende Mikroorganismen spalten komplexe organische Moleküle in Monomere.
2. Acidogenese	Gelöste Monomere werden durch acidogene Mikroorganismen u.a. zu organischen Säuren, Alkoholen, Wasserstoff, Kohlendioxid umgewandelt.
3. Acetogenese	Organische Säuren und Alkohole werden durch acetogene Mikroorganismen zu Essigsäure umgewandelt.
4. Methanogenese	Essigsäure wird in Methan, Kohlendioxid und Wasser gespalten; Wasserstoff und Kohlendioxid werden zu Methan und Wasser umgewandelt. Beide Reaktionen werden von methanogenen Mikroorganismengruppen realisiert.

Die vier Mikroorganismengruppen unterscheiden sich in Bezug auf ihre Anforderungen an die Umgebungsbedingungen. Insbesondere Temperatur und pH-Wert sind entscheidende Kriterien für den optimalen Ablauf des anaeroben biologischen Abbaus. Die in Bezug auf den pH-Wert empfindlichste Gruppe ist die der methanogenen Mikroorganismen. Sie tolerieren Schwankungen des pH-Werts in einem Bereich zwischen 6,5 und 8,5. Liegt der pH-Wert außerhalb dieses Bereichs, sind die Methanbakterien nicht mehr in der Lage Essigsäure zu verstoffwechseln. Bei der Biogasproduktion im technischen Maßstab ist daher im Rahmen der Prozessführung ein Gleichgewicht zwischen Säurebildung und Säureverbrauch in einem sowohl für den spezifischen Methanertrag, als auch für die Prozessstabilität günstigen Arbeitsbereich einzustellen.

Durch die gesetzlich geregelte Einspeisevergütung für Strom aus Biogas besteht für Betreiber von Biogasanlagen ein ausdrücklich gewollter Anreiz, die bestehenden Anlagenpotenziale optimal auszunutzen. Dabei besteht aber das Risiko aufgrund ungenügender Prozesskontrolle in kritische Betriebszustände zu gelangen, insbesondere wenn der Fermenter als „Black Box“ betrachtet wird. Anlagen, die langfristig stabil und störungsfrei betrieben werden, arbeiten damit nicht zwangsläufig an ihrer Leistungsgrenze. Dies ist mit finanziellen Verlusten für die Betreiber verbunden; einerseits durch nicht nutzbare Anlageninvestitionskosten, andererseits durch die entgangenen Einnahmen aus dem Stromverkauf. Aus den genannten Gründen ist in den aktuellen Veröffentlichungen von Forschungsprojekten auf dem Gebiet der Biogastechnologie immer wieder die Forderung nach einem System zur Prozessregelung erhoben worden [106], [111]. Für Betreiber von Biogasanlagen würde durch ein solches System eine quantitative Entscheidungshilfe bereitgestellt, die es gestattet die energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe sowie biologischer Rest- und Abfallstoffe durch eine effizientere Prozessführung nachhaltig zu verbessern. Konkret bedeutet dies, dass eine hohe Betriebssicherheit und Anlagenverfügbarkeit sowie die Maximierung der Biogasausbeute mit minimalem personellem und ökonomischem Aufwand erreicht werden soll.

Bislang steht jedoch kein praxistaugliches System zur Prozessregelung für den Einsatz an großtechnischen Biogasanlagen zur Verfügung. Um den Prozess zuverlässig in einen stabilen Arbeitsbereich halten bzw. überführen zu können, sind Kenntnisse über den aktuellen Prozesszustand und die Prozessdynamik entscheidende Voraussetzungen. Ein praxistaugliches System zur Bestimmung und Bewertung des inneren Prozesszustands von Biogasanlagen, welches in die standardmäßig vorhandenen Anlagensysteme integrierbar ist, ist zum jetzigen Zeitpunkt ebenfalls nicht verfügbar. Dementsprechend muss die Weiterentwicklung des Stands der Technik in diesem Punkt ansetzen. In einem ersten Entwicklungsschritt wird eine Systemlösung benötigt, mittels derer die zur Prozesszustandsbewertung benötigten Größen einer Biogasanlage (anaerobe Milieubedingungen) zuverlässig und verzögerungsfrei bestimmt werden können. Darauf aufbauend können dann Systeme zur Bewertung des Prozesszustands und zur Prozessregelung eingesetzt bzw. entwickelt werden.

1.2 Prozesszustandsbestimmung in Biogasanlagen – Situationsanalyse

Die folgenden Prozesszustandsgrößen besitzen für die Bestimmung des aktuellen Prozesszustands der Methangärung einen hohen Informationsgehalt:

- Konzentration flüchtiger, organischer Säuren
- Konzentration anorganischer Kohlenstoffverbindungen
- Konzentration der Schwefelverbindungen
- Konzentration der Stickstoffverbindungen
- Konzentration der organischen Trockensubstanz

Die Konzentration der flüchtigen organischen Säuren ist ein wichtiger Indikator zur Charakterisierung des Gleichgewichts zwischen Säureverbrauch und Säureproduktion. Es handelt sich dabei um Monokarbonsäuren mit zwei bis sieben Kohlenstoff-

atomen. Die Gesamtkonzentration wird als Essigsäureäquivalent ausgedrückt [8]. Die Akkumulation flüchtiger organischer Säuren führt zur Beeinträchtigung der Milieubedingungen für acetogene und methanogene anaerobe Mikroorganismen (s. Kapitel 2.3.3).

Die anaerobe Flüssigphase ist eine Elektrolytlösung. Elektrolytische Dissoziationsreaktionen bewirken, dass freigesetzte Säuren nicht unmittelbar zu einem Abfall des pH-Werts führen. Die Konzentration von anorganischen Kohlenstoffverbindungen ist ein Maß für die Säurepufferkapazität (Karbonatpuffer s. Kapitel 2.5.2). In der Praxis der Biogaserzeugung wird u.a. das Verhältnis aus den Konzentrationen flüchtiger organischer Säuren („FOS“ – flüchtige organische Säuren) und anorganischer Kohlenstoffverbindungen („TIC“ – total inorganic carbon) zur Prozessbewertung herangezogen. Der Quotient ist als FOS/TAC¹-Wert bekannt und kann durch einfache Titration bestimmt werden. Der kritische Wert liegt bei 0,8. Steigt er weiter an, kann eine Inhibition der anaeroben Abbauprozesse auftreten [8].

Hohe Konzentrationen an Stickstoff- und Schwefelverbindungen führen zur Inhibition der anaeroben Biozönose (s. Kapitel 2.3.3). Entsprechend des aktuellen pH-Werts der Flüssigphase stellen sich Gasphasenkonzentrationen von Schwefelwasserstoff und Ammoniak ein (s. Kapitel 2.4). Deren Kenntnis ist im Bereich der Betriebssicherheit von Biogasanlagen von großer Bedeutung.

Die organische Trockensubstanz ist eine wichtige Größe für die Bewertung des aktuellen Prozesszustands. Wird die pro Zeiteinheit zugeführte organische Trockensubstanz auf das Fermentervolumen einer Biogasanlage bezogen, ergibt sich die Raumbelastung, die das verfügbare Substratangebot für die anaeroben Mikroorganismen beschreibt. Die maximale Raumbelastung eines Fermenters ist der Arbeitspunkt an dem der höchste Biogasertrag erzielt wird, gleichzeitig aber auch die Gefahr des Umschlages in einen instabilen Prozesszustand am größten ist. Die maximal erreichbare Raumbelastung ist abhängig von vielen Einflussfaktoren, insbesondere der biologischen Substratverfügbarkeit pro Zeiteinheit und den Generationszeiten der verschiedenen am Abbau beteiligten Mikroorganismen (s. Tabelle 1-1). Das Ziel der Prozessoptimierung in Biogasanlagen besteht in der größtmöglichen Annäherung an diesen Arbeitspunkt.

Für die Bestimmung der eingangs genannten, für die Prozessführung wichtigen Zustandsgrößen der anaeroben Flüssigphase existieren bislang keine unter Praxisbedingungen einsetzbaren, verzögerungsfreien Messmethoden. In der Praxis der Biogaserzeugung erfolgt die analytische Bestimmung im Labor. Dadurch kommt es in Abhängigkeit von den gewählten Analysemethoden zu zeitlichen Verzögerungen, die den Informationsgehalt der Analyseergebnisse in Bezug auf die Bewertung des aktuellen Prozesszustands beeinträchtigen.

¹ Die Abkürzung TAC steht für „total anorganic carbon“ [8], in manchen Fällen auch für „Total Alkalische Carbonate“. Aus Gründen der sprachlichen Konsistenz wird in dieser Arbeit der anorganische Kohlenstoff als TIC – total inorganic carbon – bezeichnet. Trotz der sprachlichen Inkonsistenz hat sich die Bezeichnung FOS/TAC durchgesetzt und wird im Folgenden für den Quotienten aus FOS und TIC beibehalten.

Die Entscheidungsfindung im Rahmen der Prozessführung erfolgt deshalb unter praktischen Bedingungen auf der Grundlage von Prozessmessgrößen, die mit verzögerungsfreien Messmethoden bestimmt werden können. Dazu gehören insbesondere Biogasmenge, Biogaszusammensetzung und pH-Wert. Diese Größen sind Summenparameter, die die einzelnen Prozesszustandsgrößen gewichtet repräsentieren. Rückschlüsse auf den tatsächlichen Prozesszustand der Anlage sind damit nur auf Basis von umfangreichen Betriebserfahrungen möglich. Wie die bisherige Entwicklung zeigt, werden infolge dessen die gewonnenen Messdaten nur ungenügend für die Optimierung des Biogasprozesses genutzt.

Die entsprechend des Stands der Technik verfügbaren Prozessmodelle zur Beschreibung anaerober biologischer Abbauprozesse ermöglichen die Berechnung der Prozesszustandsgrößen der anaeroben Flüssigphase, sofern die Zusammensetzung des zugeführten Substrats bekannt ist. Diese ist jedoch in technischen Anlagen zur Biogaserzeugung in der Regel unbekannt, da die eingesetzten Substrate den nachwachsenden Rohstoffen sowie den biologischen Rest- und Abfallstoffen zuzuordnen sind, die herkunftsbedingt eine wechselnde Zusammensetzung und Verfügbarkeit aufweisen. Praxistaugliche, verzögerungsfreie Messmethoden für die Substratcharakterisierung stehen derzeit ebenfalls nicht zur Verfügung, so dass diese Modelle bislang nur eingeschränkte praktische Anwendbarkeit aufweisen. Da auf dem Gebiet der modellgestützten Prozesszustandsdiagnostik aus gegenwärtiger Sicht die größten Optimierungspotenziale bestehen, sollte die Weiterentwicklung des Stands der Technik in diesem Punkt ansetzen. Der nachfolgend notwendige Schritt besteht in der Entwicklung einer Systemlösung, die auf der Grundlage von standardmäßig an Biogasanlagen verfügbaren, verzögerungsfreien Messsystemen unter praktischen Bedingungen die oben genannten Prozesszustandsgrößen sowohl im Fermenter, als auch im Zulauf identifiziert.

1.3 Zielstellung, Einordnung und Abgrenzung der Arbeit

Entsprechend der im vorangestellten Kapitel dargestellten Situationsanalyse stellt sich die vorliegende Arbeit das Ziel, den Stand der Technik der Biogaserzeugung dahingehend weiter zu entwickeln, so dass mittels einer softwarebasierten Systemlösung die für eine fundierte Einschätzung des Prozesszustands einer Biogasanlage benötigten Zustandsgrößen sowohl im Fermenter, als auch im Zulauf bestimmt werden können. Unter Verwendung von standardmäßig an Biogasanlagen verfügbaren Messsystemen sollen die für die Prozessbewertung wichtigen Kenngrößen verzögerungsfrei für die Entscheidungsfindung im Rahmen der Prozessführung nutzbar gemacht werden. Darauf aufbauend kann dann die Entwicklung von Strategien zur Prozesszustandsbewertung und zur Prozesszustandsregelung erfolgen, die aber nicht mehr Bestandteil dieser Arbeit sein können.

Grundlage für eine Systemlösung zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen ist ein mathematisches Modell, das die relevanten Teilprozesse der Methangärung und die komplexen Kopplungsbedingungen beschreibt. Auf dieser Grundlage können die Prozesszustandsgrößen (anaerobe Milieubedingungen) einer Biogasanlage ausgehend von den Prozesseingangsgrößen (Substratmenge und Substratzusammensetzung) und den Prozessausgangsgrößen (Gasmenge und Gaszusammensetzung)

berechnet werden. Stimmen die Modellergebnisse mit den realen Beobachtungen hinreichend genau überein, kann das Modell stellvertretend für das Realstoffsyste für die Prozesszustandsschätzung eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Nutzung des Modells ausschließlich zur Bestimmung des aktuellen Prozesszustands. Eine Anwendung zur Prognose des zukünftigen Prozessverlaufs erfordert aus gegenwärtiger Sicht detailliertere Kenntnisse über die Teilprozesse der Methangärung, die über den aktuellen Stand des Wissens hinausgehen. Mit der Entwicklung einer praxistauglichen Systemlösung zur Beobachtung des aktuellen Prozesszustands soll ein erster Schritt in diese Richtung gegangen werden.

Eine Eingrenzung der Zielstellung dieser Arbeit ist in Bezug auf die anlagentechnischen Randbedingungen vorzunehmen. Es existiert eine Vielzahl von Möglichkeiten zur technischen Anwendung der Methangärung zur Biogaserzeugung, die in den jeweiligen Algorithmen einer softwarebasierten Systemlösung zur Zustandsbeobachtung speziell zu berücksichtigen sind. Da sich mit der oben formulierten Zielstellung der Schwerpunkt dieser Arbeit auf die methodische Entwicklung und Anwendung von Algorithmen zur Prozessmodellierung und Prozessidentifikation konzentriert, muss der Anwendungsbereich der entwickelten Systemlösung zweckmäßig zunächst auf die im Biogasbereich verbreitetsten Anlagenkonfigurationen beschränkt werden. Die nachfolgend genannten Eigenschaften werden in dieser Arbeit als Standardeigenschaften vorausgesetzt.

Anwendung des Prinzips der Flüssigvergärung (Feststoffgehalt im Fermenter <12 %)

Eine direkte Anwendung der entwickelten Algorithmen auf Anlagen zur Feststoffvergärung ist bei Einsatz von Perkulations- und Aufstauverfahren durch die periodische räumliche Teilung des Gesamtprozesses in flüssige und feste Phasen nicht möglich [30]. Bei der Haufwerkvergärung (Feststoffgehalt im Fermenter > 30%) ist der Feuchteanteil so gering, dass andere Voraussetzungen bei der Prozessmodellierung, insbesondere zur Berechnung der Gasfreisetzung, berücksichtigt werden müssen.

Einsatz von kontinuierlich betriebenen, vollständig durchmischten Fermentern

Die Anwendung auf hydraulisch durchmischte Fermenter (Pfefferkornprinzip) ist prinzipiell möglich, bedingt aber erhebliche Anpassungen in den Modellgleichungen. Insbesondere ist die zeitliche Auflösung des Prozesses (Modell des kontinuierlichen Rührkesselreaktors) in eine örtliche Auflösung zu transferieren (Modell des kontinuierlichen Strömungsrohrreaktors).

Mesophile Temperatur (32 – 38 °C)

Der in dieser Arbeit verwendete Datensatz der Modellparameter gilt für den mesophilen Temperaturbereich. Im Falle einer Anwendung auf den thermophilen Temperaturbereich (50 – 55 °C) sind die entsprechenden, in Anhang A tabellierten Modellparameter zu verwenden

Eine Anwendung der Systemlösung auf Anlagenkonfigurationen, die die oben genannten Eigenschaften nicht besitzen, ist durch die beschriebenen Anpassungen der Systemstruktur möglich, kann im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter ausgeführt werden.

Die Möglichkeiten zur Bestimmung von Prozesszustandsgrößen in Biogasanlagen sind sehr vielfältig. Der formulierten Zielstellung folgend, wird die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Systemlösung insbesondere für den Einsatz unter praktischen Bedingungen konzipiert. Es gilt das Prinzip die Prozesse so genau wie nötig zu beschreiben. Für weitergehende Ziele können sich somit erweiterte Betrachtungsweisen als notwendig erweisen.

1.4 Entwicklung einer Systemlösung zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen – Arbeitsschritte und Struktur der Arbeit

Ausgehend vom aktuellen Stand der Technik sind die nachfolgend aufgeführten Schritte zur Erreichung der Zielstellung dieser Arbeit notwendig:

1. Die nach dem aktuellen Stand des Wissens verfügbaren Modelle zur mathematischen Beschreibung von Teilprozessen der Methangärung sind in Bezug auf die in dieser Arbeit angestrebte Anwendungsform des Modells zu analysieren (theoretische Prozessanalyse).
2. Auf der Grundlage der theoretischen Prozessanalyse ist ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Methangärung zu entwickeln. Im Entwurfsprozess ist der Zielkonflikt zwischen sinnvollen, vereinfachenden Annahmen bei der mathematischen Prozessbeschreibung und der notwendigen Vorhersagegenauigkeit zu lösen. Dabei ist die weitgehende Anwendbarkeit des Prozessmodells unter den in Kapitel 1.3 formulierten anlagentechnischen Randbedingungen zu gewährleisten.
3. Analyse der Modellstruktur zur Auswahl von Modellparametern für die Identifikation auf der Basis von Messdaten. Auswahl und Anwendung von Methoden zur Prozessidentifikation.
4. Durchführung von experimentellen Untersuchungen zur Verifizierung des Prozessmodells am Realstoffsysteem.
5. Anwendung der Systemlösung zur Prozesssimulation und Vergleich der Simulationsergebnisse mit den analytisch bestimmten Werten.
6. Definition der Randbedingungen und Ableitung einer geeigneten Vorgehensweise für die Anwendung der Systemlösung zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen.

Entsprechend dieser notwendigen Arbeitsschritte ergibt sich der in Abbildung 1-2 dargestellte Aufbau der vorliegenden Arbeit:

Anwendung des erweiterten KALMAN-Filters zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen

Kapitel 1: Problemanalyse und Zielstellung

Kapitel 2: Theoretische Prozessanalyse der Methangärung; Entwicklung eines Prozessmodells; Auswahl und Adaption geeigneter Verfahren zur Prozessidentifikation

Kapitel 3: Durchführung von experimentellen Untersuchungen unter Praxisbedingungen am Realstoffsystm der Methangärung zur Verifizierung der entwickelten Systemlösung

Kapitel 4: Entwicklung einer Methodik zur Prozessidentifikation; Anwendung der resultierenden Systemlösung zur Prozesssimulation; Vergleich mit den analytisch bestimmten Werten

Kapitel 5: Definition der Randbedingungen und Ableitung einer geeigneten Vorgehensweise bei der Anwendung der Systemlösung zur Zustandsbeobachtung

Abbildung 1-2: Aufbau der Arbeit

2 Modellbildung und Identifikation für den Prozess der Methangärung

2.1 Methodische Vorgehensweise bei der Prozessidentifikation

Der anaerobe mikrobielle Abbau organischer Materie ist ein komplexes System bestehend aus einer Vielzahl von untereinander gekoppelten Teilprozessen. Das Ziel der Modellbildung besteht in der Bilanzierung und Zusammenführung dieser Teilprozesse zur mathematischen Beschreibung des Gesamtprozesses.

Durch die Fortschritte, die bezüglich der Aufklärung der biochemischen Reaktionswege in den letzten Jahren erzielt werden konnten, lassen sich die ablaufenden Prozesse mittlerweile sehr detailliert beschreiben. Eine Übersicht über Veröffentlichungen, die die mathematische Beschreibung der Methangärung thematisieren, geben u.a. [40], [45] und [63]. Gemeinsam ist allen Modellen, dass die Stoffwandlungsprozesse durch Bilanzgleichungen in Kombination mit bekannten thermodynamischen und bioverfahrenstechnischen Modellansätzen beschrieben werden. Wesentliche Unterschiede bestehen in der Wahl der Modellansätze und dem Grad der Abstraktionen. Die Genauigkeit dieser Modelle ist nicht mit der von Modellen chemischer bzw. biochemischer Prozesse vergleichbar, die mit wenigen definierten Stoffen bzw. Zellkulturen betrieben werden.

Die experimentelle Untersuchung der Biogaserzeugung in Versuchsanlagen liefert einen wichtigen Beitrag zum Verständnis anaerober Abbauvorgänge (u.a. [21], [38], [60], [113]). Die Extrapolation der Ergebnisse auf großtechnische Anlagen zur Biogaserzeugung ist jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich. Die Vergleichbarkeit von Vergärungsprozessen in Fermentern verschiedener Maßstäbe ist insbesondere davon abhängig, dass die in der Versuchsanlage eingesetzten Substrate den Substratdurchschnitt der großtechnischen Anlage wiedergeben [21]. Die stoffliche Struktur realer Substrate zur Biogasproduktion begrenzt die Maßstabsverkleinerung des Gesamtprozesses.

Experimentelle Untersuchungen an realen Anlagen sind ebenfalls nur begrenzt für den wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn nutzbar. Insbesondere der eingeschränkte Variationsbereich der Einflussparameter, die Versuchsdauer und die Problematik der Repräsentativität von Probenahmen in großen Reaktoren führen zu Ergebnissen, die nicht allgemeingültig nutzbar sind.

Alternativ zu experimentellen Untersuchungen am Gesamtstoffsysteem besteht die Möglichkeit, Einsichten in den Biogasprozess durch die Anwendung experimenteller mikrobiologischer Methoden zu gewinnen (z.B. [61]). Die Untersuchung des anaeroben Abbaus definierter organischer Stoffe unter definierten Bedingungen, einschließlich definierter Zellkulturen, führt zu Erkenntnissen über Potenziale und Grenzen biologischer Stoffwechselreaktionen, die qualitativ auch für die Biogaserzeugung gelten. Quantitative Rückschlüsse sind jedoch nicht möglich, dafür sind die standardisierten Bedingungen dieser Untersuchungen in zu geringem Maße auf das Realstoffsysteem übertragbar.

Die am Realstoffsystem gewonnenen Betriebserfahrungen, die z.B. in Form von Grenzwerten für ausgewählte Prozesszustandsgrößen und Entscheidungsmustern für Standardsituationen in der Prozessführung vorliegen, stellen wichtige Erkenntnisse für den Betrieb von großtechnischen Biogasanlagen dar [8], [106]. Eine systematische Charakterisierung des gesamten Zustandsraums ist mit dieser Methodik bedingt durch die große Anzahl von Einflussfaktoren, insbesondere der wechselnden Zusammensetzung der Substrate, mit angemessenem Aufwand nicht realisierbar.

Die Grenzen im Erkenntnisgewinn durch die Anwendung gegenständlicher Simulationsmodelle bei der experimentellen Prozessanalyse erfordern den Einsatz von Methoden der Modellbildung und Prozessidentifikation, die geeignete Werkzeuge für die Beschreibung von Prozessen unter wechselnden Randbedingungen darstellen. Die Komplexität der anaeroben Abbauprozesse setzt aber auch diesen Methoden prinzipielle Schranken. Eine ausschließliche Nutzung theoretischer Prozessmodelle ist auf der Grundlage des aktuellen Kenntnisstands nicht möglich, da dafür die quantitative Kenntnis aller Modellparameter erforderlich wäre. Besser geeignet im Sinne der o.g. Zielstellung erscheint die Anwendung von Methoden der empirisch-statistischen Modellbildung unter weitgehender Einbeziehung der verfügbaren theoretischen Erkenntnisse. Dabei ist der messtechnische Aufwand für die Modellparametrierung den praktischen Einsatzrandbedingungen der Biogaserzeugung anzupassen. Für eine effiziente Modellbildung ist entsprechend der Zielstellung dieser Arbeit zu fordern, dass die Elementarprozesse und deren Wechselwirkungen so genau wie nötig beschrieben werden. Praktisch anwendbare Modelle beruhen somit immer auf einem ausgewogenen Kompromiss zwischen der erkennbaren Komplexität der biologischen Prozesse und sinnvollen, vereinfachenden Annahmen, die die praktische Anwendbarkeit gewährleisten.

Standardmodelle zur Simulation anaerober biologischer Abbauvorgänge zur Biogaserzeugung sind nicht verfügbar. Die Mehrheit der in der Literatur beschriebenen Modelle stammt aus dem Abwasserbereich (u.a. [9], [10], [14], [16], [54], [60], [68], [91], [101]) und dem Abfallbereich (u.a. [4], [16], [39], [51], [92]). Gemeinsames Kennzeichen dieser Arbeiten ist eine empirisch-phänomenologische Herangehensweise, die den Stand der Technik charakterisiert. Die Modellparameter werden in der Regel experimentell an Versuchsanlagen im Labormaßstab bestimmt. Im Vergleich dazu werden gehobene mathematische Methoden der Prozessidentifikation selten für die Modellierung anaerober Abbauprozesse angewendet (z.B. [7], [78], [99], [102]).

Für die Prozessidentifikation der Methangärung stehen Kenntnisse über das dynamische (gestörte) Systemverhalten in Form von Differenzialgleichungen sowie Messwerte der Prozessausgangsgrößen (im Allgemeinen fehlerbehaftet), die mit den Zustandsgrößen durch bekannte, nichtlineare Zusammenhänge verknüpft sind zur Verfügung. Die Zustandsgrößen selbst können unter realen Bedingungen nicht mit hinreichender Genauigkeit und ausreichender Informationsdichte bestimmt werden. In diesem Fall kann die Filtertechnik für die Identifikation des Prozesszustands vorteilhaft angewendet werden. Die Leistungsfähigkeit eines Filters ist in der rekursiven Arbeitsweise begründet. Auf Basis der bis zu einem definierten Zeitpunkt vorliegenden Messwerte wird der zukünftige Systemzustand geschätzt (Prädiktion). Beim Eintreffen neuer Messwerte erfolgt die Verbesserung des voraus geschätzten Systemzustands (updating). Diese auch als Prädiktor-Korrektor-Methode bezeichnete Sys-

temstruktur bewirkt die besondere Eignung der Filtertechnik für den Einsatz in Echtzeitanwendungen.

Das Optimalfilter bei fehlerbehafteten Messdaten, bestehenden Unsicherheiten in den zur Prozessbeschreibung verwendeten Modellstrukturen und unbekannten Störeinflüssen ist das KALMAN-Filter. Für die Anwendung in nichtlinearen Systemen sind die Systemgleichungen zu linearisieren. Die Linearisierung kann prinzipiell um eine vorab festgelegte Referenztrajektorie bzw. entlang des aktuell geschätzten Prozesszustands erfolgen. Der erste Ansatz führt auf ein lineares KALMAN-Filter-Problem für die Abweichungen von einer optimal gesteuerten Nominalbewegung des Systems und ist aus diesem Grund für die Anwendung auf den Prozess der Methangärung in Biogasanlagen ungeeignet. Folglich ist das Prozessmodell in jedem Zeitschritt um den aktuellen Schätzwert des Systemzustands zu linearisieren. Diese Vorgehensweise bedingt die Anwendung des erweiterten KALMAN-Filters.

In den nachfolgenden Darstellungen werden die in der Literatur verfügbaren thermodynamischen und bioverfahrenstechnischen Ansätze zur Beschreibung der relevanten Teilprozesse der Methangärung im Rahmen einer theoretischen Prozessanalyse vorgestellt (Kapitel 2.2 - 2.5). Auf dieser Grundlage wird in Kapitel 2.7 ein nichtlineares Prozessmodell zur mathematischen Beschreibung des Gesamtprozesses der Methangärung zur Biogaserzeugung entwickelt und durch Linearisierung in die Zustandsraumdarstellung überführt. Die Algorithmen zur Prozessidentifikation sind in Kapitel 2.8 beschrieben.

2.2 Methodische Vorgehensweise bei der Modellbildung

Die Bilanzierung der Stoffflüsse für den Prozess der Methangärung erfolgt in der Literatur auf Basis makroskopischer Stoffbilanzen. Ohne zukünftigen Entwicklungen vorgehen zu wollen, erscheint aus heutiger Sicht ein mikroskopischer Berechnungsansatz, dessen Bilanzgrenze beispielsweise um die Zellwand von Mikroorganismen gezogen werden könnte, aufgrund der Komplexität der anaeroben Biozönose aus prozesstechnischer Sicht nicht effizient. Bei der Biogaserzeugung bilden geschlossene, miteinander im direkten Stoffaustausch stehende Flüssig- und Gasvolumina die Bilanzräume (Abbildung 2-1). Entsprechend der Ausführungen des Kapitels 1.3 wird in dieser Arbeit ausschließlich die Flüssigvergärung in kontinuierlich betriebenen Fermentern unter Annahme vollständiger Durchmischung betrachtet. Im Falle von Biogasanlagen mit mehreren Fermentern kann der Bilanzraum sowohl jeden einzelnen Fermenter, aber auch die gesamte Anlage als Reaktionsraum umfassen.

Die Bilanzierung von Teilprozessen der Methangärung in der Literatur erfolgt bevorzugt durch die Anwendung von thermodynamischen und bioverfahrenstechnischen Standardmodellen. Daraus ergibt sich die in Abbildung 2-2 dargestellte Systematisierung. Die Gesamtheit der internen Kopplungen zwischen den Systemblöcken I, II und III kann durch Stoffbilanzen und makroskopische kinetische Ansätze zur Beschreibung des Substratabbaus dargestellt werden. Neben den direkten Verbindungen zwischen den einzelnen Blöcken bestehen Rückkopplungseffekte, z.B. zwischen den Blöcken I und III über II bezüglich der in Lösung befindlichen Stoffe, so dass ein komplexes, nichtlineares System entsteht.

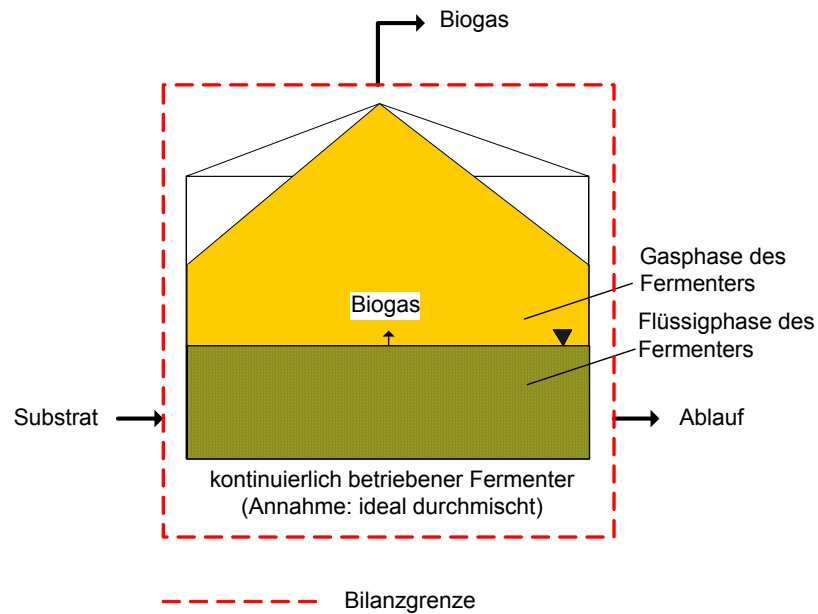


Abbildung 2-1: Bilanzraum um einen kontinuierlich betriebenen Fermenter zur Flüssigvergärung unter Annahme vollständiger Durchmischung

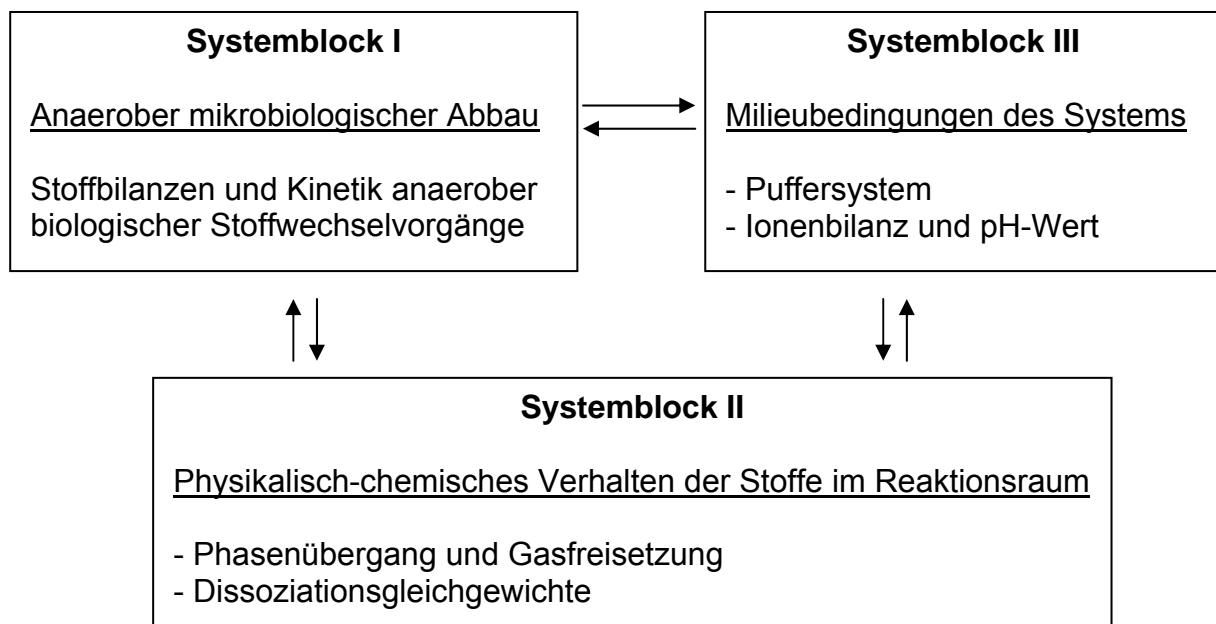


Abbildung 2-2: Teilprozesse der Methangärung - Systematisierung [14]

In den nachfolgenden Kapiteln 2.3 bis 2.5 werden die entsprechend des Stands der Technik verfügbaren thermodynamischen und bioverfahrenstechnischen Ansätze zur mathematischen Beschreibung der Teilprozesse der Methangärung im Rahmen einer Literaturstudie analysiert und den in Abbildung 2-2 dargestellten Systemblöcken zugeordnet.

2.3 Theoretische Prozessanalyse für Systemblock I: Anaerober mikrobiologischer Abbau

Systemblock I beinhaltet die mathematische Beschreibung der Reaktionsmechanismen des anaeroben biologischen Abbaus. Die nachfolgend in den Kapiteln 2.3.1 und 2.3.2 dargestellten biologischen Reaktionsmechanismen und Bilanzgleichungen können prinzipiell auf alle kontinuierlich betriebenen Fermentationsprozesse angewendet werden. Die spezielle Anpassung an den Prozess der Methangärung erfolgt durch die Beschreibung der Fermentationskinetik in Kapitel 2.3.3.

2.3.1 Makroskopische Beschreibung biologischer Reaktionsmechanismen

Die in der Fachliteratur (u.a. [91], [7]) dargestellten makroskopischen Modellstrukturen für den mikrobiologischen Abbau organischer Materie beschreiben den Prozess unterschiedlich differenziert. Die grundlegenden biologischen Reaktionsmechanismen enthält Abbildung 2-3:

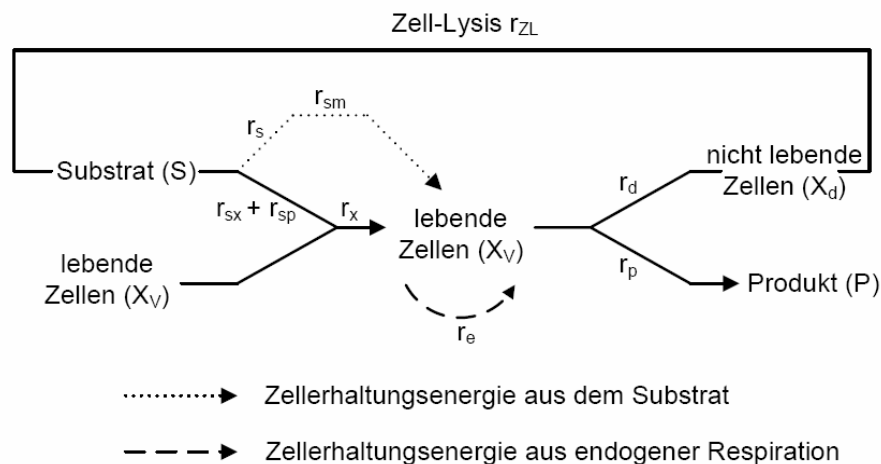


Abbildung 2-3: Grundlegende biologische Reaktionsmechanismen [91]

Nomenklatur in Abbildung 2-3:

r_x Zellwachstumsrate; r_s Substratverbrauch; r_p Produktbildungsrate; r_d Rate der Zell-desaktivierung; r_{sx} Substratverbrauch zur Biomasseproduktion; r_{sp} Substratverbrauch zur Produktbildung; r_{sm} Substratverbrauch zur Zellerhaltung; r_e Rate des Verbrauchs organischer Zellen zur endogenen Respiration; r_{zL} Rate der Zell-Lysis; X_v Konzentration aktiver Biomasse; X_d Konzentration inaktiver Biomasse; S Substratkonzentration; P Produktkonzentration

Sowohl r_x als auch r_{sx} werden in der Fachliteratur über die spezifische mikrobielle Wachstumsrate μ [h^{-1}] sowie den spezifischen Ertragskoeffizienten Y [$\text{kg}_{\text{Zellmasse}}/\text{kg}_{\text{Substrat}}$] bzw. $k=Y^{-1}$ [$\text{kg}_{\text{Substrat}}/\text{kg}_{\text{Zellmasse}}$] beschrieben:

Gleichung 2-1: $r_x = \mu \cdot X_v$

Gleichung 2-2: $r_{sx} = \frac{\mu \cdot X_v}{Y_{sx}} = k_{sx} \cdot \mu \cdot X_v$

Die Umwandlungskoeffizienten r_s , r_p , r_d r_e können analog zu Gleichung 2-1; r_{sp} und r_{sm} können analog zu Gleichung 2-2 in Abhängigkeit von der Zellmasse beschrieben werden:

Gleichung 2-3: $r_i = k_i \cdot \mu \cdot X_v$

Gleichung 2-4: $r_{ij} = \frac{\mu \cdot X}{Y_{ij}} = k_{ij} \cdot \mu \cdot X_v$

Die mikrobielle Wachstumsrate μ wird dadurch zum zentralen Parameter für die makroskopische Beschreibung mikrobiologischer Abbauvorgänge. Die Darstellung der kinetischen Berechnungsansätze für den Prozess der Methangärung erfolgt in Kapitel 2.3.3. Im nachfolgenden Kapitel werden zunächst die Gleichungen für die Bilanzierung der Stoffflüsse im Bilanzraum entwickelt.

2.3.2 Makroskopische Stoffbilanzen

Die Bilanzierung der Stoffflüsse erfolgt in dieser Arbeit für das Modell des kontinuierlich betriebenen, vollständig durchmischten Rührkessels.

Abbildung 2-3 enthält die zwei in der Literatur verwendeten Modellvorstellungen bezüglich des mikrobiellen Erhaltungsstoffwechsels (Zellerhaltungsenergie). Dabei wird angenommen, dass der interne Energiebedarf der Mikroorganismen durch Substratverbrauch oder endogene Respiration (Gleichgewicht zwischen Zellproduktion und Zellabbau) gedeckt wird [91]. Entsprechende Modifikationen ergeben sich für die Bilanzierung der lebenden Zellen sowie des Substrats (Tabelle 2-1):

Tabelle 2-1: Stoffbilanzen der Methangärung I (Modell des kontinuierlich betriebenen, vollständig durchmischten Rührkessels)

	Zellerhaltungsenergie aus dem Substrat	Zellerhaltungsenergie aus endogener Respiration
Zellbilanz (lebend) $\frac{d(VX_v)}{dt}$	Gleichung 2-5: $= V \cdot (r_x - r_d) + \dot{V} \cdot (X_{v, \text{ein}} - X_v)$	Gleichung 2-6: $= V \cdot (r_x - r_d - r_e) + \dot{V} \cdot (X_{v, \text{ein}} - X_v)$
Substratbilanz $\frac{d(VS)}{dt}$	Gleichung 2-7: $= \dot{V} \cdot (S_{\text{ein}} - S) - V \cdot (r_{sx} + r_{sm} + r_{sp})$	Gleichung 2-8: $= \dot{V} \cdot (S_{\text{ein}} - S) - V \cdot (r_{sx} + r_{sp})$
Produktbilanz $\frac{d(VP)}{dt}$	Gleichung 2-9: $= \dot{V} \cdot (P_{\text{ein}} - P) + V \cdot r_p - \dot{n}_{P-\text{Gas}}$	

In der Fachliteratur wird vielfach davon ausgegangen, dass die mikrobielle Wachstumsrate in Relation zur Zelldesaktivierung und die Zellerhaltungsenergie gegenüber der Produktbildung vernachlässigt werden kann [94]. Unter dieser Annahme sind folgende Vereinfachungen für die makroskopische Bilanzierung möglich:

1. $\mu \gg k_d, k_e$
2. $X_v \gg X_d \rightarrow X_v = X$
3. $k_{sp} \gg k_{sm}, k_{sx}$

Nach Definition der Durchflussrate D sowie des spezifischen Biomasseeintrags α (alternativ kann α auch als Parameter zur Charakterisierung des spezifischen Biomasserückhalts im Fall von Festbetteinbauten im Fermenter angewendet werden), lassen sich Gleichung 2-5 bis Gleichung 2-9 in die aus der Fachliteratur bekannte Darstellungsform überführen (Tabelle 2-2).

Gleichung 2-10:
$$D = \frac{\dot{V}}{V}$$

Gleichung 2-11:
$$\alpha = \frac{X - X_{\text{ein}}}{X} = 1 - \frac{X_{\text{ein}}}{X}$$

Im Prozess der Methangärung erfolgt die Umwandlung organischer Materie zu Methan und Kohlenstoffdioxid durch verschiedene Gruppen von Mikroorganismen. Das den aktuellen Stand des Wissens repräsentierende, makroskopische Modell der Methangärung (u.a. in [7], [44]) beinhaltet 4 Prozessschritte entsprechend Abbildung 2-4 (s. auch Tabelle 1-1).

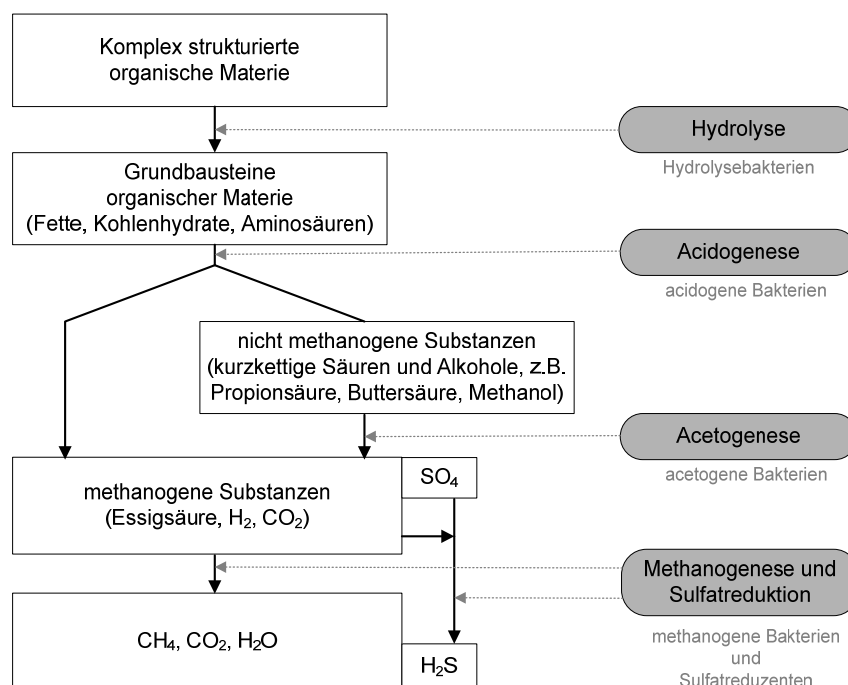


Abbildung 2-4: Biologische Prozessschritte der Methangärung

Unter der Annahme, dass die Prozessschritte als nacheinander ablaufend betrachtet werden können, sind die Stoffbilanzgleichungen für jeden Teilprozess der Methangärung zu entwickeln (Tabelle 2-2).

Tabelle 2-2: Stoffbilanzen der Methangärung II (Modell des kontinuierlich betriebenen, vollständig durchmischten Rührkessels)

Zellbilanz	$\frac{dX_i}{dt}$	Gleichung 2-12: $= (\mu_i - \alpha \cdot D) \cdot X_i$
Substratbilanz	$\frac{dS_i}{dt}$	Gleichung 2-13: $= D \cdot (S_{i_ein} - S_i) + k_{sp(i-1)} \cdot \mu_{i-1} \cdot X_{i-1} - k_{sp(i)} \cdot \mu_i \cdot X_i$
Produktbilanz	$\frac{dP_i}{dt}$	Gleichung 2-14: $= D \cdot (P_{j_ein} - P_j) \pm \sum_i r_{i-P_j} - \dot{n}_j$

Eine zweckmäßige Nomenklatur besteht in der Nummerierung entsprechend der prozesstechnischen Abfolge ($i \in [0 \ 4]$ – Tabelle 2-3). Zusammenfassungen von Prozessschritten werden in dieser Arbeit durch entsprechend erweiterte Indizierung gekennzeichnet.

Tabelle 2-3: Prozessschrittindizierung Systemblock I

Prozessschritt i	Indize
Eingangszustand	0
Hydrolyse	1
Acidogenese	2
Acetogenese	3
Methanogenese	4
Produktbildung	CO ₂ /CH ₄ /NH ₃ /H ₂ S

2.3.3 Kinetische Ansätze zur Beschreibung der mikrobiellen Wachstumsrate

Die zentralen Parameter für die mathematische Beschreibung der Methangärung sind die mikrobiellen Wachstumsraten (μ). Über diese Parameter erfolgt die Kopplung der Milieubedingungen (Abbildung 2-2 - Systemblock II und III) mit Zellwachstum und Substratabbau (Abbildung 2-2 - Systemblock I).

Die mikrobiellen Wachstumsraten sind abhängig von vielen makroskopischen Faktoren, die Haupteinflussgrößen sind:

- Substratkonzentration $\mu(S)$
- Zellkonzentration $\mu(X)$
- Produktkonzentration $\mu(P)$
- Redoxpotenzial / pH-Wert $\mu(pH)$
- Temperatur $\mu(T)$
- Inhibitoren $\mu(I)$

Die resultierenden mikrobiellen Wachstumsraten μ werden durch Multiplikation der Einzeleinflüsse erhalten:

Gleichung 2-15:
$$\mu(t) = \mu(S, X, P, pH, T, I)$$

Dabei ist $\mu(S)$ eine Funktion der Substratmenge $\mu(S)=f(\text{Substratmenge})$, während die anderen Terme Korrekturfaktoren darstellen und Werte zwischen 0 und 1 annehmen:

$$0 < \mu(X), \mu(P), \mu(pH), \mu(T), \mu(I) < 1$$

Zusammenstellungen von mathematischen Ausdrücken für die einzelnen Faktoren in Gleichung 2-15 sind u.a. in [91], [7] und [75] enthalten.

Für die Beschreibung der vom Substrat abhängigen Wachstumsrate $\mu(S)$ der ersten drei biologischen Prozessschritte der Methangärung (Abbildung 2-4) wird in der Literatur üblicherweise der kinetische Ansatz nach MONOD herangezogen:

Gleichung 2-16:
$$\mu(S) = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{S + K_S}$$

Entsprechend den Ausführungen in [3], ist der kinetische Ansatz nach MONOD für den Prozessschritt Acetogenese ungeeignet, da die Stoffwechselaktivität acetogener Mikroorganismen durch undissoziierte Essigsäure (HAC) beeinträchtigt wird (Produktinhibition). Das Erreichen einer kritischen Konzentration von HAC führt zu einer erhöhten Produktion von Propion- bzw. Buttersäure. Aus diesem Grund wird in [3] zur Beschreibung der acetogenen Wachstumsrate vorgeschlagen, den kinetischen Ansatz nach MONOD um einen Produktinhibitionsterm zu erweitern:

Gleichung 2-17:
$$\mu(S, HAC) = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{S + K_S} \cdot \frac{K_{IHAC}}{K_{IHAC} + HAC}$$

mit:	μ	spezifische Wachstumsrate	$[d^{-1}]$
	μ_{\max}	maximale spezifische Wachstumsrate	$[d^{-1}]$
	K_S	MICHAELIS-MENTEN-Konstante	$[g/l] / [mol/l]$
	S	Substratkonzentration	$[g/l] / [mol/l]$
	K_{IHAC}	Produktinhibitionskonstante	$[g/l] / [mol/l]$

In [114] wird ausgeführt, dass die Wachstumsrate $\mu(S)$ der methanogenen Mikroorganismen formal dem MONOD-Typ mit Substratüberschusshemmung entspricht. Die mathematische Beschreibung erfolgt für diesen Fall durch den kinetischen Ansatz nach HALDANE (Verwendung u.a. auch in [7], [10], [11], [2]).

Die Annahme, dass die methanogenen Mikroorganismen überwiegend undissoziierte Essigsäure (HAC) verwerten wurde erstmals in [2] veröffentlicht. In Bezug auf die Substrathemmung wurde weiter festgestellt, dass noch vor dem Erreichen der kritischen Essigsäurekonzentration die Anwesenheit undissoziierter Propionsäure (HPro)

den Essigsäureabbau hemmt. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung der Essigsäurekonzentration. Demnach folgt entsprechend den Ausführungen in [114] und [10] eine geeignete Beschreibung der Wachstumsrate $\mu(S)$ von methanogenen Mikroorganismen dem Ansatz:

Gleichung 2-18:
$$\mu(\text{HAC}, \text{HPro}) = \mu_{\max} \cdot \frac{\text{HAC}}{\text{HAC} + K_S} \cdot \frac{K_{\text{IPro}}}{K_{\text{IPro}} + \text{HPro}}$$

Die Annahme, dass die Substratkonzentration dominierenden Einfluss auf die spezifische Wachstumsrate der Mikroorganismen ausübt ist nur für den Fall zulässig, wenn sowohl pH-Wert bzw. Redoxpotenzial als auch die Temperatur in dem für die Mikroorganismen optimalen Bereich liegen. Ist dies nicht der Fall, ist die Wachstumsrate in Abhängigkeit von der Abweichung vom Optimum zu korrigieren (Formalismus nach Gleichung 2-15). In [7] ist eine umfassende Sammlung empirisch-mathematischer Beschreibungen für entsprechende Korrekturen enthalten. Eine auf Fuzzy-Logik basierende Methode zur Korrektur der Wachstumsrate $\mu(S)$ bezüglich des Einflusses von Temperatur- und pH-Wert wird in [74] vorgestellt. Die in dieser Arbeit berücksichtigten Ansätze sind:

Gleichung 2-19:
$$\mu(T) = A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{R \cdot T}} - A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{R \cdot T}} - A_3$$

(Temperaturbereich 273 K < T [K] < 320 K, Abbildung 2-5 Oben)

Gleichung 2-20:
$$\mu(\text{pH}) = \frac{1 + 2 \cdot 10^{\frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_t - \text{pK}_h)}}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_h)} + 10^{(\text{pK}_t - \text{pH})}}$$

(Abbildung 2-5 Unten)

Dabei entsprechen pK_t und pK_h in Gleichung 2-20 einem oberen bzw. unteren pH-Wert, bei welchem die Wachstumsrate zu ca. 50 % gehemmt wird. Dieser Ansatz wurde in abgewandelter Form auch in das Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM 1) integriert ([16], [109]).

In den Veröffentlichungen [16], [91], [4], [44], [92], [2] sind erweiterte Ansätze zur Korrektur der Wachstumsrate methanogener, acetogener sowie acidogener Mikroorganismen enthalten, die die inhibierende Wirkung von Ammoniak / Ammonium (NH_3 / NH_4^+) berücksichtigen. Ein ausführliches Modell des anaeroben biologischen Abbaus unter besonderer Berücksichtigung der Ammoniakinhibition ist in [3] beschrieben.

Eine mathematische Beschreibung der inhibierenden Wirkung von Schwefelwasserstoff auf die Methangärung erfolgt in [33]. Eine Studie zur Populationsdynamik zwischen sulfatreduzierenden und methanogenen Mikroorganismen enthält [48]. Ein Blackboxmodell zur Vorhersage der Schwefelwasserstoffbildung auf der Basis Neuronaler Netzwerk-Modelle wird in [100] vorgestellt, ein makroskopisches Modell auf Basis von Stoffbilanzen und kinetischen Ansätzen enthält [76].

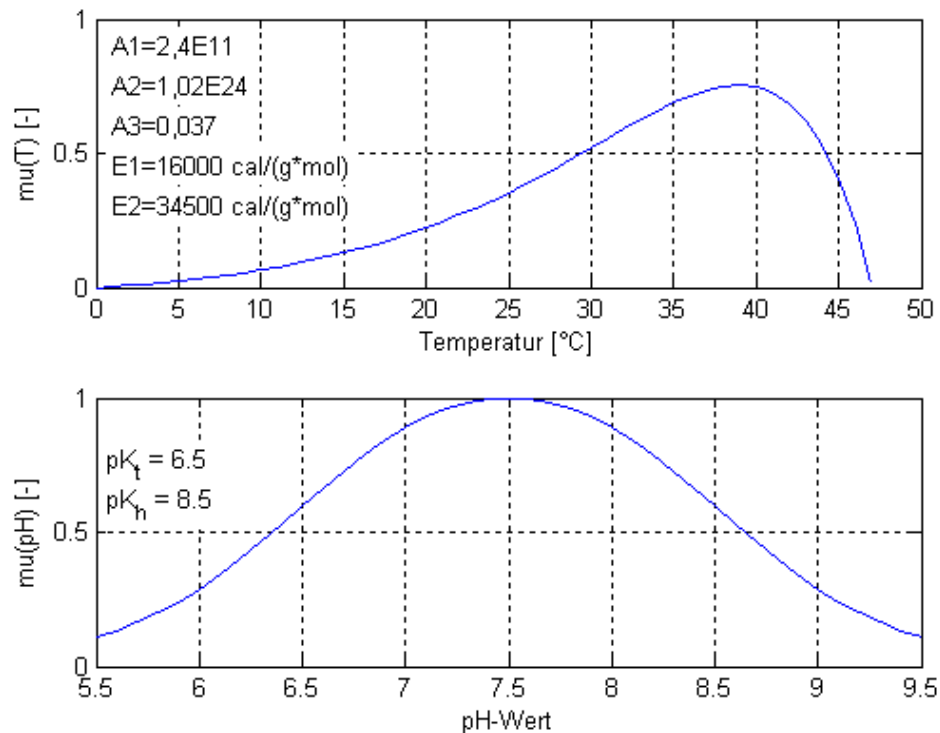


Abbildung 2-5: Korrekturfaktoren für die mikrobiellen Wachstumsraten OBEN: $\mu(T)$ nach [104] (Parameter aus [7]); UNTEN: $\mu(pH)$ nach [3]

2.4 Theoretische Prozessanalyse für Systemblock II: Physikalisch-chemisches Verhalten der Stoffe im Reaktionsraum

Die Komponenten anorganischer Kohlenstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und organische Säuren haben signifikanten Einfluss auf die anaeroben biologischen Abbauprozesse in Biogasanlagen. Das physikalische Verhalten dieser Stoffe hat direkten Einfluss auf die Milieubedingungen im Anaerobreaktor (Systemblock III) sowie auf die Kinetik mikrobieller Stoffwechselreaktionen (Systemblock I). Die genaue Kenntnis der Verteilungszustände zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase ist eine wesentliche Voraussetzung für die mathematische Beschreibung der Methangärung. Das physikalische Verhalten der Komponenten in der Flüssigphase wird durch die Lage der Dissoziationsgleichgewichte bestimmt. Des Weiteren stehen die undissoziierten Anteile der Komponenten im Gleichgewicht mit der Gasphase.

Eine allgemeine Übersicht über das physikalisch-chemische Verhalten der o.g. Komponenten im Bilanzraum gibt Abbildung 2-6. Das physikalische Gleichgewicht (1) beschreibt den Übergang zwischen Gas- und Flüssigphase (s. 2.4.2). Die chemischen Gleichgewichte 2a (erste Dissoziationsstufe) und 2b (zweite Dissoziationsstufe) kennzeichnen die Dissoziation einer Komponente in wässriger Lösung (s. 2.4.1). Reaktion (3) beschreibt die Ausfällung von Komponenten z.B. durch Salzbildung. Auf Basis der physikalischen Verteilungsgleichgewichte kann sowohl die Gasfreisetzung als auch die Gaszusammensetzung über Stoffbilanzen berechnet werden (s. 2.4.3).

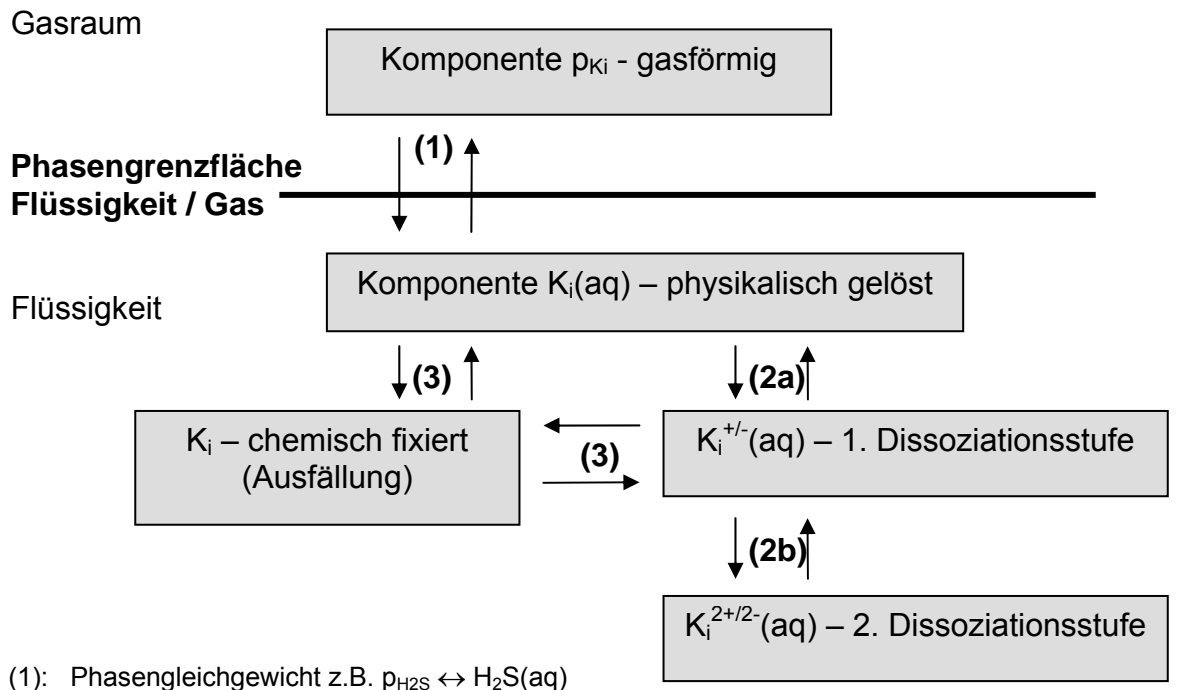
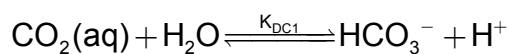


Abbildung 2-6: Allgemeine Darstellung des Verhaltens von Stoffen im Reaktionsraum

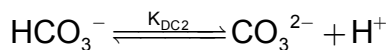
2.4.1 Dissoziationsgleichgewichte

Die folgenden Dissoziationsgleichgewichte sind im Reaktionsraum der Methangärung für die Prozessbeschreibung von Bedeutung:

Dissoziationsgleichgewicht des anorganischen Kohlenstoffs:

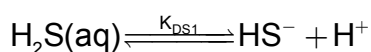


Dissoziationsgleichgewicht 2-1

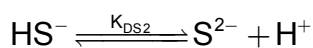


Anmerkung: gelöstes Kohlendioxid $CO_2(aq)$ bildet in wässriger Lösung Kohlensäure (H_2CO_3), die aber nicht isolierbar ist. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion wird mit der Gleichgewichtskonstanten der nachfolgenden ersten Dissoziationsstufe zu einer scheinbaren ersten Dissoziationskonstante zusammengezogen.

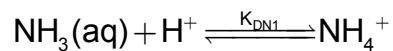
Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffs:



Dissoziationsgleichgewicht 2-2

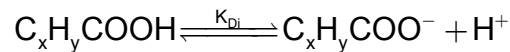


Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniaks:



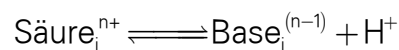
Dissoziationsgleichgewicht 2-3

Dissoziationsgleichgewicht organischer Säuren:

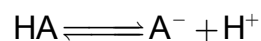


Dissoziationsgleichgewicht 2-4

Entsprechend der Theorie nach BRÖNSTED stellen korrespondierende Säure-Base-Paare stets zwei Komponenten dar, die miteinander im Gleichgewicht stehen [15]:



Betrachtet man allgemein die Dissoziation bzw. das korrespondierende Gleichgewicht zwischen einer einwertigen Säure HA und ihrer konjugierten Base A⁻, so folgt:



Die Gesamtkonzentration der Komponente A im Reaktionsraum, bestehend aus den dissoziierten Anteilen A⁻ und den undissoziierten Anteilen HA, ergibt sich dann entsprechend der Masseerhaltung zu:

Gleichung 2-21: $A = A^- + HA$

Das Massenwirkungsgesetz beschreibt das Verhältnis zwischen molekularem und ionisiertem Anteil einer Komponente durch die Dissoziationskonstante K_D wie folgt:

Gleichung 2-22:
$$K_{\text{DA}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

mit $a_i = c_i \cdot \gamma_i$ folgt:

Gleichung 2-23:
$$K_{\text{DA}} = \frac{\text{H}^+ \cdot \text{A}^-}{\text{HA}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}}$$

mit: a_i : Aktivität [mol/l]
 c_i : Konzentration [mol/l]
 γ_i : Aktivitätskoeffizient [-]

dabei gilt: $\gamma_i \rightarrow 1$ für $\sum_j m_j \rightarrow 0$, wobei sich j auf alle gelösten Komponenten bezieht.

Die Kombination von Gleichung 2-21 mit Gleichung 2-23 führt auf den Zusammenhang zwischen der Konzentration des undissoziierten bzw. dissoziierten Anteils (HA bzw. A^-) und den Gesamtstoffkonzentrationen A und H^+ :

Gleichung 2-24:
$$HA = \frac{H^+}{H^+ + K_{DA} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}} \cdot A$$

Gleichung 2-25:
$$A^- = \frac{K_{DA}}{H^+ \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}} + K_{DA}} \cdot A$$

Die Dissoziationskonstanten K_D sind insbesondere von der Temperatur abhängig. Empirische Berechnungsvorschriften für Dissoziationskonstanten der Dissoziationsgleichgewichte 2-1 bis 2-4 sind u. A. in [101], [26], [28] und [12] enthalten. Eine tabellarische Zusammenstellung enthält Anhang A.

Nach dem Prinzip von LE CHÂTELIER ist die Lage der Dissoziationsgleichgewichte bzw. das Verhältnis zwischen dissoziierten und nicht dissoziierten Anteilen in der Flüssigphase einer Komponente direkt abhängig von der Protonenkonzentration und damit vom pH-Wert. Die Lage der Dissoziationsgleichgewichte 2-1 bis 2-4 ist in Abhängigkeit vom pH-Wert bei $t = 35^\circ\text{C}$ in Abbildung 2-7 bis Abbildung 2-10 dargestellt.

Der Formalismus zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ist in Anhang B beschrieben. Die für die Berechnung angenommenen Ionenstärken betragen 0,05 mol/l bzw. 0,1 mol/l (in [10] ist für die Methangärung eine mittlere Ionenstärke von 0,048 mol/l angegeben). Die Verläufe in Abbildung 2-7 bis Abbildung 2-10 zeigen, dass die Abweichungen der Dissoziationsgleichgewichte zwischen unendlich verdünntem Zustand ($I=0$) und realem Zustand ($I>0$) in dem für die Methangärung relevanten Bereich des pH-Werts ($7 < \text{pH} < 8$) gering sind. Die Aktivitätskoeffizienten einwertiger Ionen ergeben sich zu 0,81.

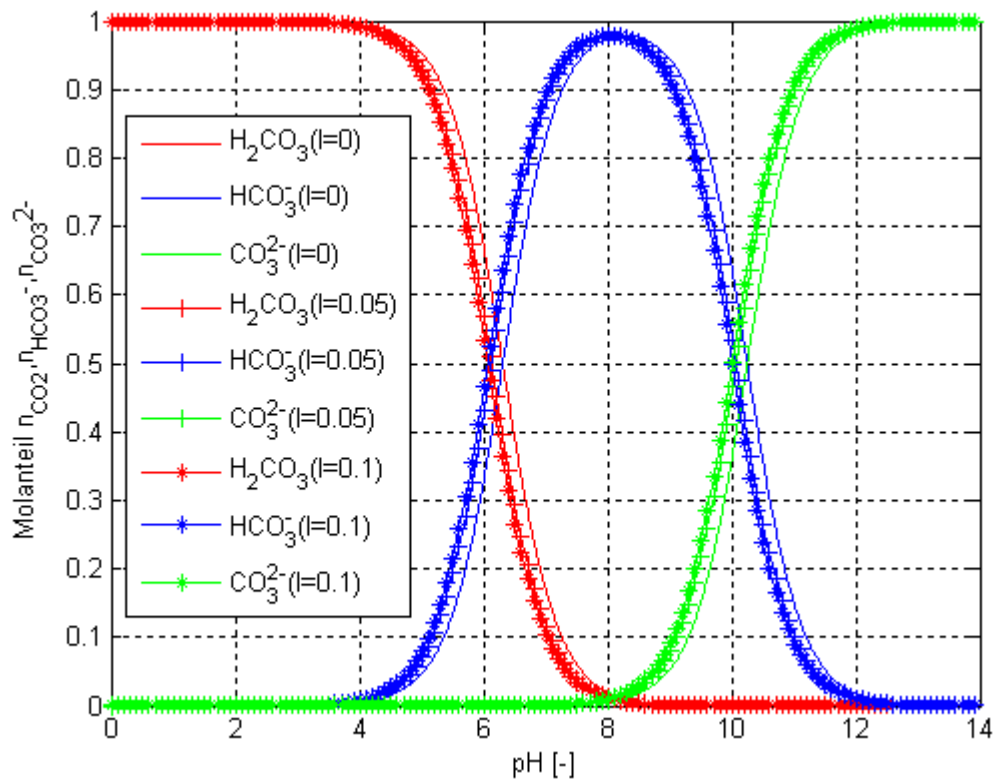


Abbildung 2-7: Dissoziationsgleichgewicht des anorganischen Kohlenstoffs bei verschiedenen Ionenstärken $t=35^\circ\text{C}$, $[I]$: mol/l

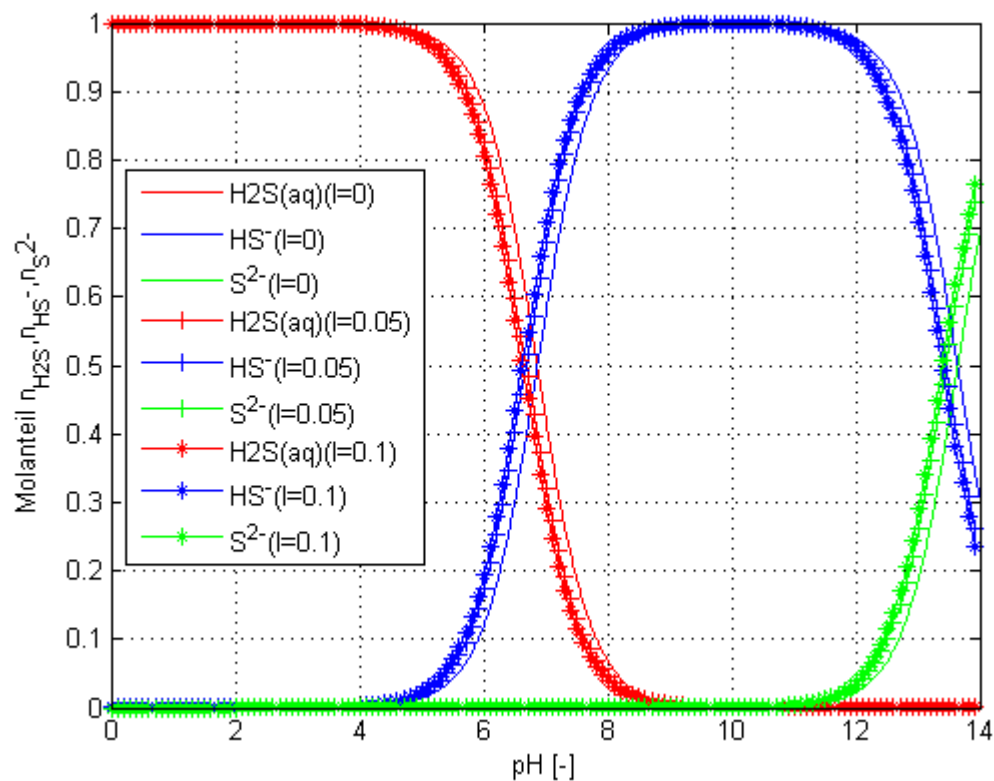


Abbildung 2-8: Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffs bei verschiedenen Ionenstärken, $t=35^\circ\text{C}$, $[I]$: mol/l

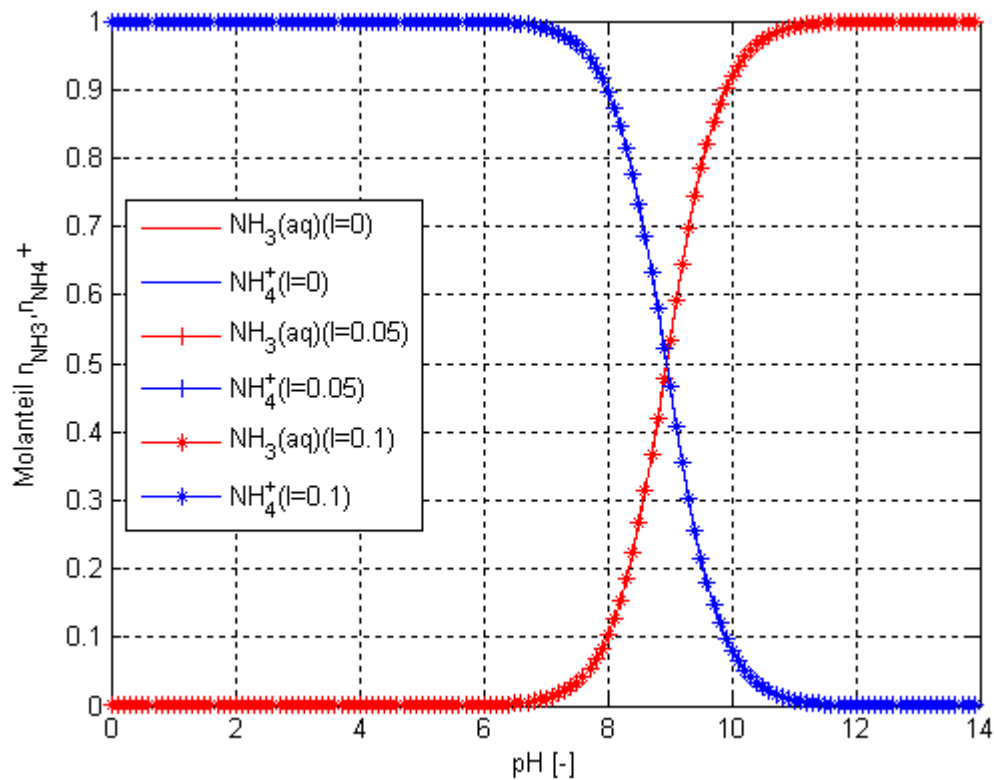


Abbildung 2-9: Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniaks bei verschiedenen Ionenstärken, $t=35^\circ\text{C}$, $[I]$: mol/l

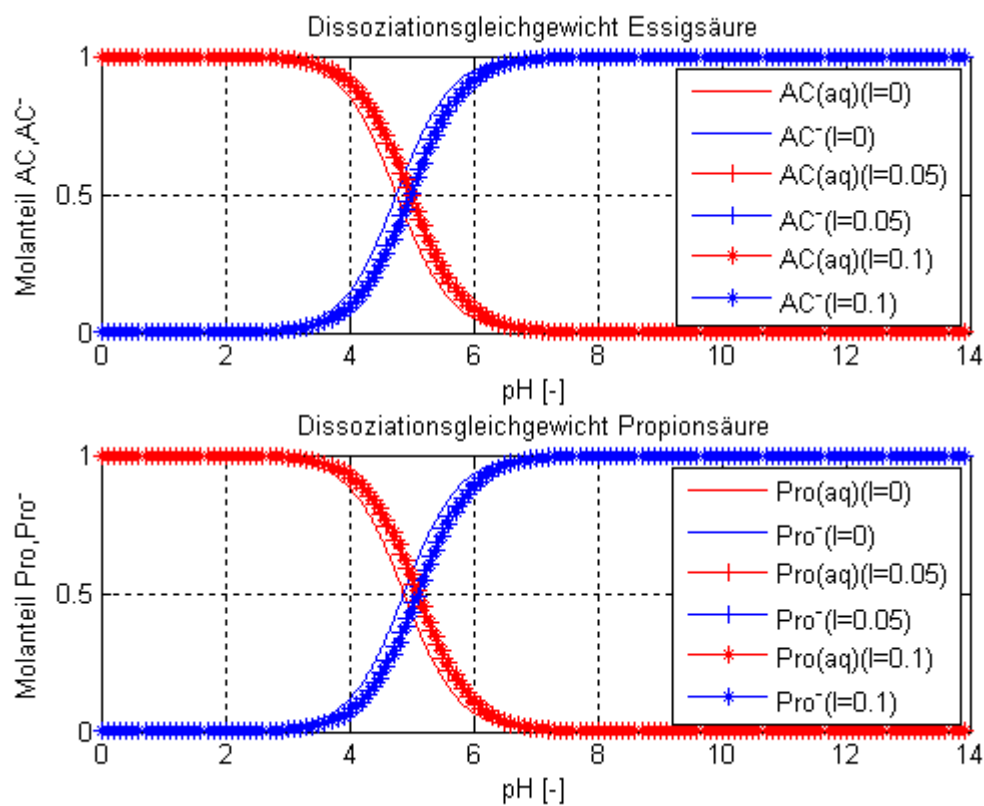


Abbildung 2-10: Dissoziationsgleichgewicht organischer Säuren bei verschiedenen Ionenstärken (OBEN: Essigsäure UNTEN: Propionsäure), $t=35^\circ\text{C}$, $[I]$: mol/l

Im üblichen pH-Wert Bereich der Methangärung ($7 < \text{pH} < 8$) liegen über 90% des anorganischen Kohlenstoffs dissoziiert als HCO_3^- vor (Abbildung 2-7). Sinkt der pH-Wert in diesem Bereich nur um einen geringfügigen Betrag, führt dies zu einem sehr starken Anstieg des undissoziierten Anteils, der entsprechend Abbildung 2-6 mit der Gasphase im Gleichgewicht steht. Die bei Prozessbelastung bzw. Prozessüberlastung auftretenden, für die Methangärung charakteristischen Spitzen im Verlauf der CO_2 Gasphasenkonzentration resultieren aus derartigen Gleichgewichtsverschiebungen. Die Konzentration der Karbonationen CO_3^{2-} ist im pH-Wert Bereich der Methangärung zu vernachlässigen.

Schwefelwasserstoff liegt im pH-Wert Bereich der Methangärung überwiegend dissoziiert als HS^- vor (Abbildung 2-8). Auch in diesem Fall führen geringste Schwankungen im pH-Wert zu einer signifikanten Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts. Die zweite Dissoziationsstufe des Schwefelwasserstoffs S^{2-} ist im pH-Wert Bereich der Methangärung zu vernachlässigen.

Das Gleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak liegt im Bereich $7 < \text{pH} < 8$ auf der Seite des Ammoniums (Abbildung 2-9). Dies bedeutet, ab einem pH-Wert > 8 kommt es zu verstärkter Ammoniakfreisetzung in die Gasphase.

Die in der Methangärung wichtigsten organischen Säuren Essigsäure und Propionsäure liegen im Bereich $7 < \text{pH} < 8$ fast vollständig dissoziiert vor (Abbildung 2-10). Dies ist insofern von Bedeutung, da eine inhibierende Wirkung auf anaerobe Mikroorganismen ausschließlich von den undissoziierten Anteilen ausgeht (vgl. 2.3.3).

2.4.2 Phasengleichgewichte

Entsprechend Abbildung 2-6 steht der undissoziierte Anteil einer Komponente in der Flüssigphase (Aktivität) im Gleichgewicht mit dem Anteil dieser Komponente in der Gasphase (Fugazität). Der Zusammenhang zwischen den im Phasengleichgewicht stehenden Anteilen kann sowohl durch das HENRY'sche Gesetz als auch durch das RAOULT-DALTON-Gesetz (für den unterkritischen Zustand) beschrieben werden. Beide Gesetze stellen physikalische Grenzfälle dar. Das HENRY'sche Gesetz beschreibt das Phasengleichgewicht im Zustand unendlicher Verdünnung, während das RAOULT-DALTON-Gesetz das Phasengleichgewicht des reinen Stoffes im unterkritischen Zustand beschreibt.

Phasengleichgewicht nach HENRY: $c_i \rightarrow 0$ bzw. $c_{\text{Lösungsmittel}} \rightarrow 1$

Phasengleichgewicht nach RAOULT-DALTON: $c_i \rightarrow 1$ bzw. $c_{\text{Lösungsmittel}} \rightarrow 0$

In der Realität wird sich das Phasengleichgewicht zwischen diesen beiden bilanzierbaren Grenzfällen einstellen.

Das HENRY'sche Gesetz beschreibt das Phasengleichgewicht durch den folgenden Zusammenhang:

Gleichung 2-26: $c_i^* \cdot \gamma_i = K_H \cdot p_i \cdot \varphi_i$

mit	c_i^*	Gleichgewichtskonzentration der Komponente i in der Flüssigphase [g/l] / [mol/l]
	γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i in der Flüssigphase [-]
	p_i	Partialdruck der Komponente i in der Gasphase [bar] / [Pa]
	φ_i	Fugazitätskoeffizient der Komponente i in der Gasphase [-]
	K_H	HENRY-Koeffizient $\left[\frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{bar}} \right] / \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$

Der HENRY-Koeffizient ist im Wesentlichen eine Funktion der Temperatur; der Einfluss des Drucks ist vergleichsweise gering. Empirische Korrelationen, mit denen die HENRY-Koeffizienten der Biogaskomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden können, sind u.a. in [91], [101], [26], [28], [50] beschrieben. Anhang A enthält eine tabellarische Zusammenstellung. Eine Möglichkeit zur Berücksichtigung des Druckeinflusses wird in [28] beschrieben.

Das RAOULT-DALTON-Gesetz beschreibt das Phasengleichgewicht einer Komponente im reinen, unterkritischen Zustand:

Gleichung 2-27: $c_i^* \cdot p_{is} \cdot \gamma_i = p_i \cdot \varphi_i$

mit p_{is} Sattdampfdruck der reinen Komponente i [bar] / [Pa]

Die Berechnung des Sattdampfdrucks der reinen Komponenten ist mit den in [79] angegebenen empirischen Korrelationen möglich. In [79] wird empfohlen, die Sattdampfdrücke von H_2S und NH_3 mit der FORST-KALKWARF-THODOS-Gleichung zu berechnen. Für die Berechnung der Sattdampfdrücke von CO_2 und CH_4 ist die WAGNER-Gleichung zweckmäßig anzuwenden. Anhang A enthält eine tabellarische Zusammenstellung der Korrelationen, Abbildung 2-11 veranschaulicht die Abhängigkeit von der Temperatur. Der Sattdampfdruck kann nur unterhalb des kritischen Punkts angegeben werden. Tabelle 2-4 enthält die kritischen Zustandsgrößen der Biogaskomponenten.

Tabelle 2-4: Kritische Zustandsgrößen der Biogaskomponenten [79]

	CH_4	CO_2	H_2S	NH_3
T_k [K] / [°C]	190,4 / -82,75	304,1 / 30,95	373,2 / 100,05	405,5 / 132,35
p_k [bar]	46	73,8	89,4	113,5

Entsprechend der in Tabelle 2-4 angegebenen kritischen Temperaturen ist die Berechnung des Sattdampfdrucks für die reinen Komponenten H_2S und NH_3 problemlos möglich. Im Falle des CO_2 liegt die kritische Temperatur bei 30,95 °C. Entsprechend der Ausführungen in [79] ist es jedoch möglich, die Korrelationsgleichung zur Bestimmung des Sattdampfdrucks nach WAGNER in den kritischen Bereich zu extrapolieren. Im mesophilen Temperaturbereich würde die Extrapolation für CO_2 4 K umfassen, im thermophilen Temperaturbereich 24 K. Die Möglichkeit zur Extrapolation

der WAGNER-Gleichung über die kritische Temperatur hinaus liegt in der speziellen Methode zur Bestimmung der Gleichungsparameter begründet [79]. Die Angabe des Sattedampfdrucks von Methan im mesophilen bzw. thermophilen Temperaturbereich ist aufgrund der großen Differenz zur kritischen Temperatur nicht sinnvoll.

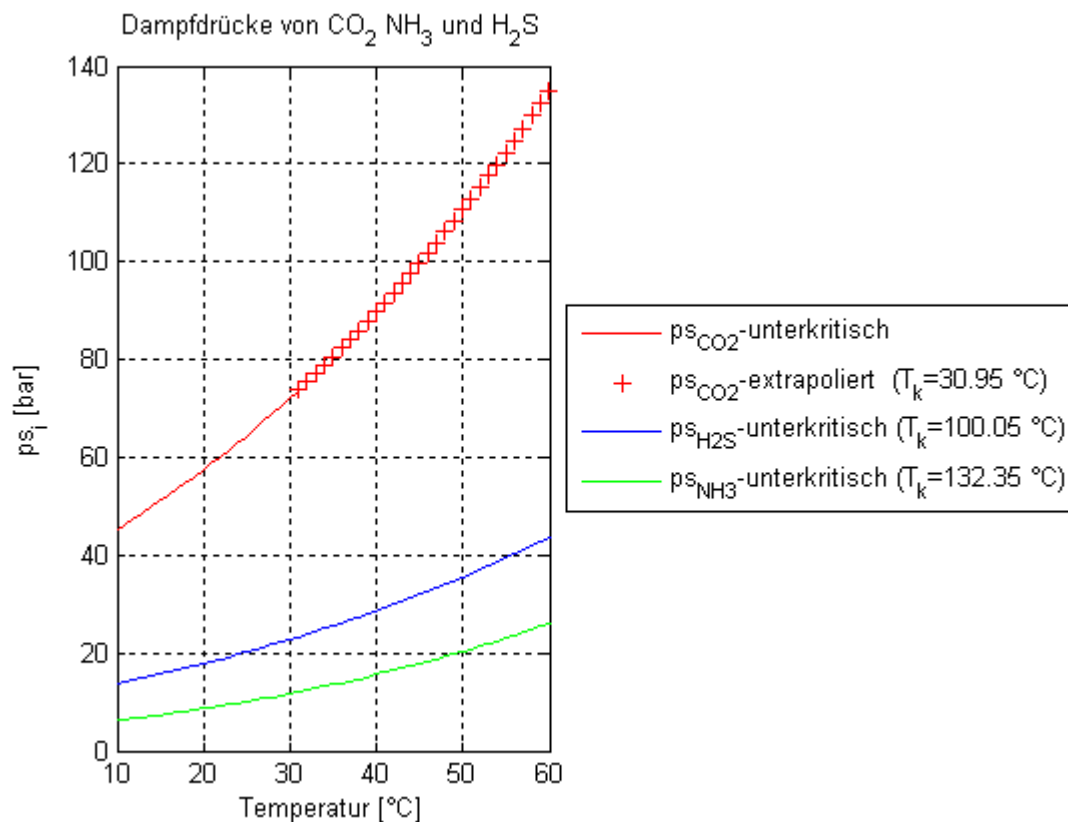


Abbildung 2-11: Verlauf des Sattedampfdrucks von CO₂, NH₃ und H₂S

Der Formalismus zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten ist in Anhang C dargestellt. Die Berechnungsergebnisse zeigen, dass die Fugazitätskoeffizienten der Biogaskomponenten im prozessrelevanten Temperatur- und Druckbereich ($t=35$ °C, $p_{\text{ü}}=2-5$ mbar) zu Eins angenommen werden können. Wird weiterhin angenommen, dass die Ionenstärke in der Flüssigphase $< 0,1$ mol/l ist, vereinfachen sich Gleichung 2-26 und Gleichung 2-27 wie folgt:

Gleichung 2-28: $c_i^* = K_H \cdot p_i$

Gleichung 2-29: $c_i^* \cdot p_{\text{is}} = p_i$

Abbildung 2-12 bis Abbildung 2-15 veranschaulichen die durch Gleichung 2-28 und Gleichung 2-29 beschriebenen Phasengleichgewichte der Biogaskomponenten. Die in [17] am realen Stoffsystem einer Biogasanlage bestimmten Messwerte wurden in Abbildung 2-12 und Abbildung 2-13 integriert. Die Dissoziationsgleichgewichte wurden entsprechend den Ausführungen des Kapitels 2.4.1 berücksichtigt. Für Methan ist keine Berechnung des Phasengleichgewichts mit Gleichung 2-29 möglich, da die kritische Temperatur weit unterhalb der Systemtemperatur liegt.

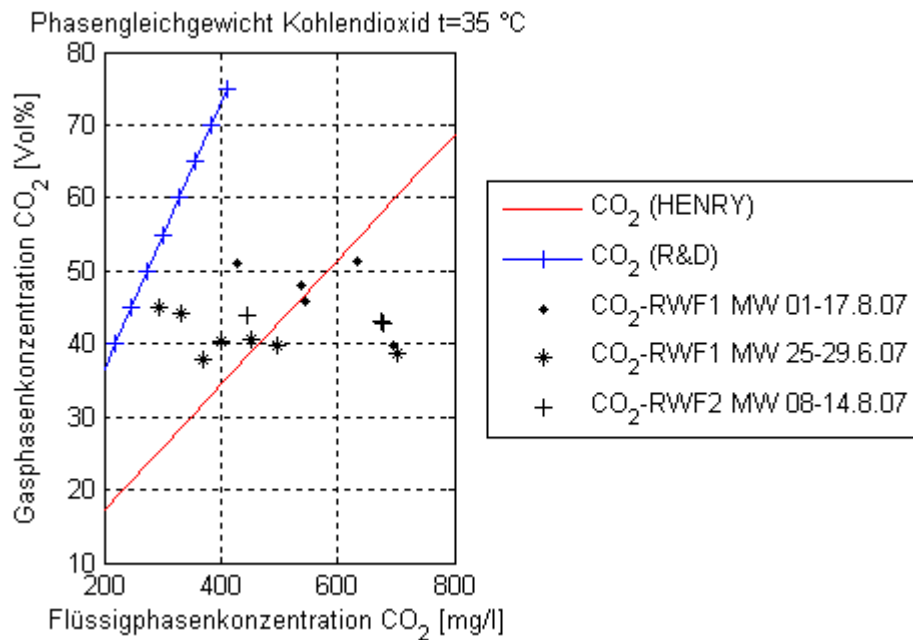


Abbildung 2-12: Phasengleichgewicht von CO_2 nach dem HENRY'schen Gesetz (HENRY) und dem RAOULT-DALTON-Gesetz (R&D); Messwerte (MW) aus [17]

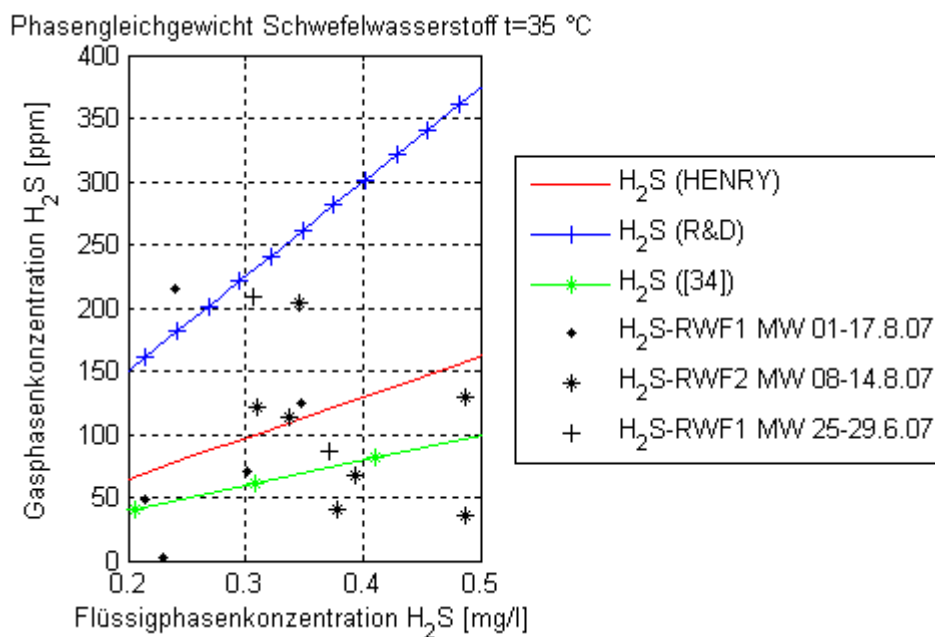


Abbildung 2-13: Phasengleichgewicht von H_2S nach dem HENRY'schen Gesetz (HENRY), dem RAOULT-DALTON-Gesetz (R&D) und dem in [82] experimentell ermittelten Zusammenhang; Messwerte (MW) aus [17]

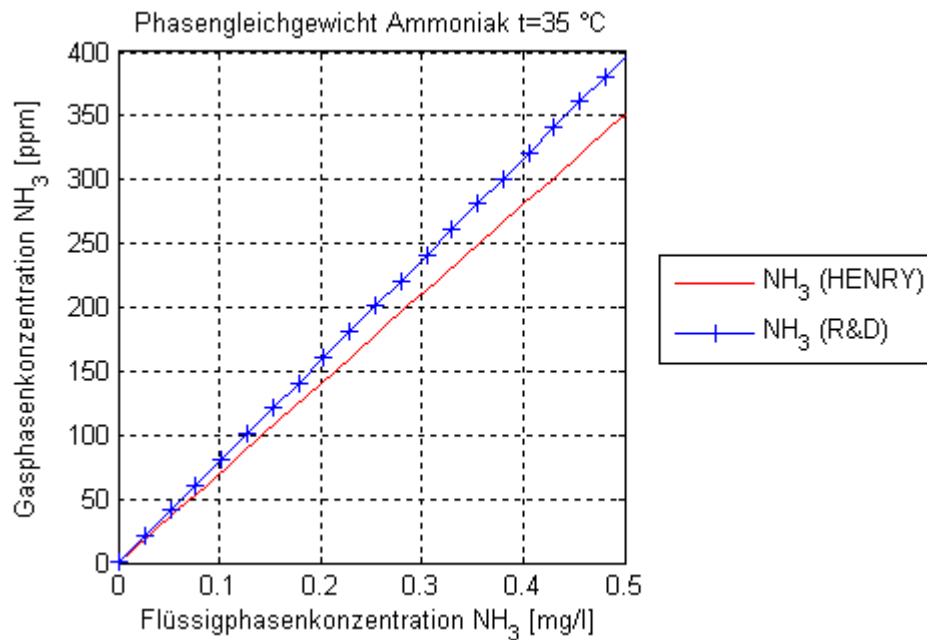


Abbildung 2-14: Phasengleichgewicht von NH_3 nach dem HENRY'schen Gesetz (HENRY) und dem RAOULT-DALTON-Gesetz (R&D)

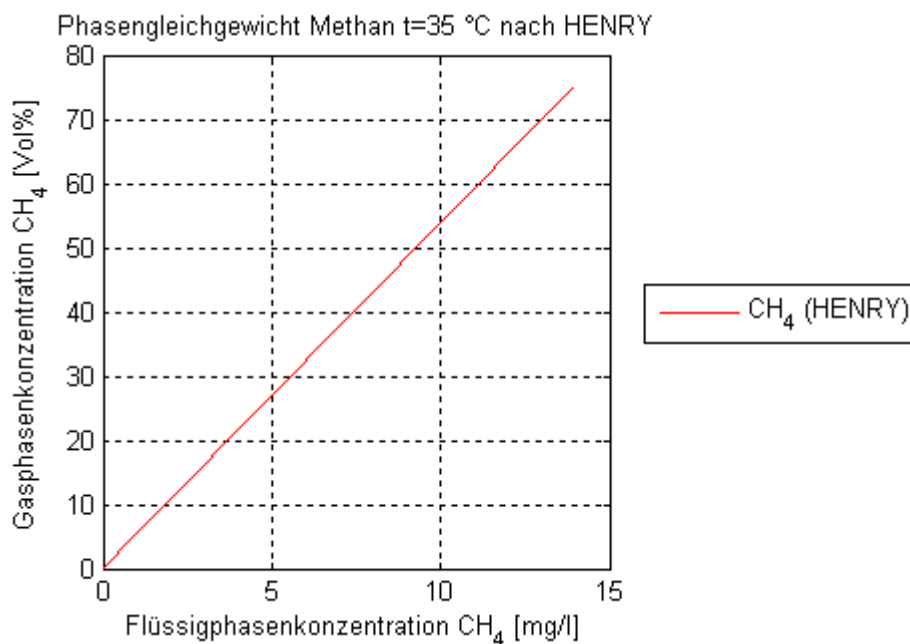


Abbildung 2-15: Phasengleichgewicht von CH_4 nach dem HENRY'schen Gesetz (HENRY)

Aus Abbildung 2-12 und Abbildung 2-13 geht hervor, dass sich die Phasenverteilungen von H_2S und CO_2 in der Realität nur teilweise zwischen den durch Gleichung 2-28 und Gleichung 2-29 beschriebenen Grenzzuständen einstellen. Vielfach liegen die Werte unterhalb des theoretischen Erwartungsbereichs. Dies ist ein Indiz dafür, dass in der Realität der physikalische Gleichgewichtszustand zwischen Gas- und

Flüssigphase in Anaerobreaktoren trotz intensiver Flüssigphasendurchmischung nicht erreicht wird. Auffallend ist auch, dass mit steigender Flüssigphasenkonzentration keine entsprechend der Theorie erwartete Zunahme der Gasphasenkonzentration erkennbar ist.

Diese Beobachtung ist auch in [54] und [82] im Zusammenhang mit der Schwefelwasserstofffreisetzung beschrieben. Der in diesen Publikationen identifizierte Grund für die Abweichungen vom theoretischen (idealisierten) Zusammenhang besteht in den spezifischen Gastransportbedingungen in der Flüssigphase von Anaerobreaktoren. Das HENRY'sche Gesetz beschreibt das Phasengleichgewicht von Schwefelwasserstoff in reinem Wasser und ist somit nur eingeschränkt auf die spezifischen Bedingungen bei der Methangärung übertragbar. Aufgrund von Schlammpartikeln und einer höheren Viskosität des Substrats gegenüber Wasser, besteht an der Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit unter realen Bedingungen ein nicht zu vernachlässigender Stoffübergangswiderstand. Es wird angenommen, dass der Transport des H_2S vom Schlamm in die Gasphase durch die Adsorption an aufsteigende CH_4 – und CO_2 – Gasblasen bestimmt wird [16]. Dementsprechend wäre der Transport von H_2S in die Gasphase bei gleicher Sulfidkonzentration im Fermenter von der insgesamt produzierten Gasmenge abhängig, was die identifizierten Abweichungen vom theoretischen Phasengleichgewicht erklären würde. Auch in [74] wird auf einen Zusammenhang zwischen der H_2S – Freisetzung und der Gesamtgasproduktion hingewiesen.

Der in [82] auf Basis von 91 Messergebnissen experimentell bestimmte Zusammenhang zwischen Gas- und Flüssigphasenkonzentration des Schwefelwasserstoffs in Anaerobreaktoren beschreibt das Phasengleichgewicht unter Berücksichtigung des erhöhten Transportwiderstands an der Phasengrenze durch folgende Korrelation:

$$\text{Gleichung 2-30:} \quad \text{H}_2\text{S(g)}[\text{ppm}] = \frac{5083,3 \cdot \text{H}_2\text{S(aq)} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]}{25,22 + \text{H}_2\text{S(aq)} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]}$$

Die mit Gleichung 2-30 berechneten Gleichgewichtskonzentrationen liegen im Vergleich zum HENRY'schen und RAOULT-DALTON-Gesetz zentraler im Streubereich der in [17] ermittelten Messwerte (Abbildung 2-13). Die breite Streuung der Messwerte ist auf den Einfluss der Durchmischung im Anaerobreaktor zurückzuführen. Sowohl die Mischungsintensität, als auch der zeitliche Verlauf beeinflussen direkt den Stofftransportwiderstand und damit die Einstellung des Phasengleichgewichts.

2.4.3 Stofftransport über die Phasengrenze

Die Bilanzierung des Stofftransports über die Phasengrenze in einem kontinuierlich betriebenen Bioreaktor kann sowohl auf der Seite der Gasphase als auch auf der Seite der Flüssigphase erfolgen:

Komponentenbilanz für die Gasphase:

Gleichung 2-31:
$$\frac{d [\text{GAS}] (g)}{dt} = \frac{V_L}{V_G} \cdot \dot{n}_{[\text{GAS}]} - \dot{V}_{\text{Gas}} \cdot \frac{p_{[\text{GAS}]}}{V_G \cdot \bar{R} \cdot T}$$

Komponentenbilanz für die Flüssigphase:

Gleichung 2-32:
$$\frac{d [\text{GAS}] (aq)}{dt} = D \cdot ([\text{GAS}] (aq)_{\text{ein}} - [\text{GAS}] (aq)) + \dot{n}_{[\text{GAS}],X} - \dot{n}_{[\text{GAS}]}$$

Gesamtbilanz des Stoffübergangstroms:

Gleichung 2-33:
$$\dot{n}_{[\text{GAS}]} = K_{la} \cdot ([\text{GAS}] (aq) - [\text{GAS}] (aq)^*)$$

$p_{[\text{GAS}]}$	Partialdruck der Komponente in der Gasphase	[bar]/[Pa]
$[\text{GAS}] (aq)$	Konzentration der gelösten Komponente in der Flüssigphase	[mol/l]
$[\text{GAS}] (aq)^*$	Gleichgewichtskonzentration der gelösten Komponente in der Flüssigphase	[mol/l]
$[\text{GAS}] (g)$	Konzentration der Komponente in der Gasphase	[mol/l]
$\dot{n}_{[\text{GAS}]}$	Stoffstrom über die Phasengrenze	[mol/(l*h)]
$\dot{n}_{[\text{GAS}],X}$	biologisch freigesetzte Stoffmenge (gelöst)	[mol/(l*h)]
\dot{V}_{Gas}	Biogasaustritt aus dem Gasraum	[l/h] / [m³/h]
K_{la}	globaler, volumetrischer Stoffübergangskoeffizient	[h⁻¹] / [d⁻¹]
V_L	Volumen der Flüssigphase	[l] / [m³]
V_G	Volumen der Gasphase	[l] / [m³]

Die Triebkraft des Phasenübergangs ergibt sich physikalisch aus der Potenzialdifferenz zwischen der Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze $[\text{GAS}] (aq)^*$ und der aktuellen Flüssigphasenkonzentration $[\text{GAS}] (aq)$. Der globale, volumetrische Stoffübergangskoeffizient beschreibt den Stoffübergang aus der Flüssigkeit in das

Gas für den gesamten Reaktor. Im stationären Zustand $\frac{d p_{[\text{GAS}]}}{dt} = 0$ lässt sich der

globale Stoffübergangskoeffizient durch Einsetzen von Gleichung 2-28 und Gleichung 2-33 in Gleichung 2-31 berechnen:

Gleichung 2-34:

$$K_{la} = \frac{\dot{V}_{[GAS]}}{K_{H-GAS} V_L \cdot \bar{R} \cdot T \cdot \left(\frac{[GAS] (aq)}{[GAS] (aq)^*} - 1 \right)}$$

Definitionsgemäß setzt sich K_{la} aus zwei Parametern zusammen, K_L (Filmkoeffizient [$m^3/(m^2 \cdot h)$]) und a (spezifische Stoffaustauschfläche [m^2/m^3]):

Gleichung 2-35:

$$K_{la} = K_L \cdot a$$

In der Literatur verwendete Werte für K_{la} sind experimentell bestimmt. Der Parameter K_L ist abhängig von den speziellen Eigenschaften der Gas- und Flüssigphase, der Parameter a ist eine Funktion der hydrodynamischen Eigenschaften des Reaktors, der Durchmischungsintensität sowie der Gesamtgasproduktion.

Abweichungen vom Phasengleichgewicht durch Effekte der Flüssigphasenübersättigung finden in den Publikationen zur mathematischen Beschreibung der Methangärung nur selten Berücksichtigung. Vielfach wird vereinfachend davon ausgegangen, dass Flüssigphasenübersättigungen vernachlässigbar sind und sich die Phasengleichgewichtszustände schnell einstellen (u.a. [3], [4], [7], [10], [11], [16], [44], [92]). Lediglich in den in [10], [91] und [33] publizierten Prozessmodellen werden Flüssigphasenübersättigungen durch entsprechende Korrekturen des Stoffübergangskoeffizienten berücksichtigt.

In [70] wird festgestellt, dass eine Vernachlässigung der Flüssigphasenübersättigung von CH_4 , CO_2 , H_2S , NH_3 und insbesondere H_2 nicht zulässig ist. Wenn kein Stoffübergangswiderstand bzw. keine Flüssigphasenübersättigung auftritt, gilt im stationären Zustand:

$$\frac{[GAS] (aq)}{[GAS] (aq)^*} = 1$$

Gleichung 2-34 lässt sich in die folgende Form überführen:

Gleichung 2-36:

$$\frac{[GAS] (aq)}{[GAS] (aq)^*} = 1 + \frac{\dot{V}_{[GAS]}}{K_{H-GAS} V_L \cdot \bar{R} \cdot T \cdot K_{la}}$$

Daraus ergibt sich, dass der Stoffübergangskoeffizient theoretisch unendlich groß ist, wenn keine Flüssigphasenübersättigung auftritt. Daraus wird in [70] geschlossen, dass die Flüssigphasenkonzentration in jedem Fall über der Gleichgewichtskonzentration liegt, was durch die in [17] durchgeführten Untersuchungen (s. Abbildung 2-12 und Abbildung 2-13) bestätigt wird.

Des Weiteren kann aus Gleichung 2-36 geschlussfolgert werden, dass sich im stationären Zustand das Verhältnis $\frac{[GAS] (aq)}{[GAS] (aq)^*}$ indirekt proportional zum HENRY – Koeffizienten einstellt.

Gut lösliche Gase mit hohem HENRY - Koeffizienten (CO_2 , H_2S , NH_3) neigen also prinzipiell weniger zur Übersättigung als schlecht lösliche Gase (CH_4 , O_2 , N_2 , H_2). In [70] wird experimentell bestätigt, dass bei ausreichender Homogenisierung der Flüssigphase die Konzentration des gelösten Methans um den Faktor 10-12 über der Gleichgewichtskonzentration liegt.

Eine hohe Flüssigphasenübersättigung kann in Biogasanlagen zu folgenden Effekten führen [70]:

1. Es treten höhere Konzentrationen der Produktgase in der Flüssigphase auf. Die sauren Gase CO_2 , H_2S verursachen Verschiebungen im Puffersystem. H_2 ist ein indirekter Hemmstoff für acetogene und methanogene Bakterien. H_2 verursacht eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts organischer Säuren, insbesondere Essigsäure und Propionsäure.
2. Bei der Interpretation von Gasanalysen ist die durch eine Flüssigphasenübersättigung hervorgerufene Totzeit zu berücksichtigen.
3. Die Stoffmenge gelöster Gase kann im Falle hoher Flüssigphasenübersättigung eine bedeutende Fraktion im Reaktorüberlauf bilden. In [70] ist ein auf diese Weise auftretender Methanverlust (Absolutmenge) zwischen 2 und 9 % angegeben.

Auffallend ist, dass die Veröffentlichungen, die Effekte der Flüssigphasenübersättigung bei der mathematischen Beschreibung der Methangärung berücksichtigen ([10], [91] und [33]), den Einfluss der Homogenisierung im Bioreaktor vollständig vernachlässigen. Die angewendeten Korrelationen gelten nur für undurchmischte Medien. Des Weiteren zeigt ein Vergleich der theoretischen Grundlagen des Stoffübergangs (z.B. in [19]) mit den sowohl in [33], als auch in [10] beschriebenen Methoden zur Anpassung des Stoffübergangskoeffizienten, dass für die zur Berechnung gewählten Ansätze keine theoretische Begründung angegeben werden kann.

Ein empirischer Ansatz zur Berücksichtigung der Durchmischung wird in [95] vorgestellt und ist in [9] speziell auf das Stoffsystem der Methangärung angewendet worden. Ausgehend von der allgemeinen Feststellung, dass die in der Literatur veröffentlichten Zusammenhänge zwischen CSB-Abbau / Methanproduktion und dem Eintrag mechanischer Energie empirischer Natur sind und lediglich einen begrenzten Gültigkeitsbereich besitzen, wird in [95] angenommen, dass es während der Durchmischung der Flüssigphase zur Ausbildung von zwei Zonen kommt. Zone 1 ($V_1 = \varepsilon \cdot V_L$) ist ideal durchmischt ($K_{la-i} \rightarrow \infty$), Zone 2 ($V_1 = (1-\varepsilon) \cdot V_L$) ist nicht durchmischt (Ansatz zur Berechnung von K_{la-i} für ein ruhendes Medium). Für beide Zonen werden Stoffbilanzen und kinetische Ansätze getrennt betrachtet. Des Weiteren erfolgt die Berücksichtigung eines Stoffstroms zwischen den Zonen.

Zweckmäßige Darstellungen zur Problematik des Stoffübergangs sind z.B. in [67] und [53] enthalten, da sich die Ausführungen auf das Realstoffsystem der Flüssigvergärung prinzipiell anwenden lassen. Es werden Korrelationen zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Reynoldszahl vorgestellt. Darü-

ber hinaus enthält [67] entsprechende Ansätze zur Quantifizierung des Einflusses der Durchmischung. Allgemeine, nicht direkt auf das Stoffsystem in einem Fermenter bezogene Darstellungen zum Stofftransport und Homogenisieren enthalten u.a. [42], [19] und [20].

2.5 Theoretische Prozessanalyse für Systemblock III: Milieubedingungen des anaeroben Systems

Bezug nehmend auf die Ausführungen in Kapitel 2.3.3, ist die Kinetik bakterieller Stoffwechselvorgänge beim anaeroben Abbau organischer Substrate insbesondere abhängig vom pH-Wert und der Temperatur. Im Normalbetrieb einer Biogasanlage wird die Temperatur auf einem konstanten Niveau im Bereich des Optimums bezüglich der mikrobiellen Wachstumsrate gehalten (mesophil / thermophil). Der Einfluss der Temperatur ist also nur dann von Bedeutung, wenn Anlagenstörungen zu einer Temperaturverschiebung im Bioreaktor führen. Der pH-Wert wird damit zum zentralen Parameter für die Charakterisierung der Milieubedingungen.

2.5.1 Berechnung des pH-Werts

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration [96]:

Gleichung 2-37:
$$\text{pH} = -\lg(\text{H}^+)$$

Die Wasserstoffionenkonzentration lässt sich damit durch den pH-Wert wie folgt ausdrücken:

Gleichung 2-38:
$$\text{H}^+ = 10^{-\text{pH}}$$

Die Bestimmung der Hydroniumionenkonzentration erfolgt auf Basis der Ionenbilanz für die Flüssigphase unter der Bedingung, dass sich das Gesamtsystem elektrisch neutral verhält (Elektroneutralitätsbedingung). Die vollständige Ionenbilanz ergibt sich zu:

Gleichung 2-39:
$$\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+ = \text{S}^- + \text{OH}^- + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-} + \text{A}^-$$

mit:	H^+	Konzentration Hydroniumionen
	NH_4^+	Konzentration Ammoniumionen
	K^+	alle nicht separat aufgeführten Kationen
	S^-	Konzentration organischer Säurerestionen
	OH^-	Konzentration Hydroxidionen
	HCO_3^-	Konzentration Hydrogenkarbonationen
	CO_3^{2-}	Konzentration Karbonationen
	HS^-	Konzentration Hydrosulfidionen
	S^{2-}	Konzentration Sulfid-Anionen
	A^-	alle nicht separat aufgeführten Anionen

Da die vollständige Zusammensetzung der anaeroben Flüssigphase in der Regel unbekannt ist, besitzt die vollständige Ionenbilanz im Rahmen der Modellbildung aufgrund des hohen Analyseaufwands keine praktische Bedeutung. In der Literatur werden üblicherweise vereinfachende Annahmen getroffen (z.B. in [10], [44], [10], [3], [51]).

Die Methangärung ist nur im Bereich $6 < \text{pH} < 8$ technisch sinnvoll durchzuführen, so dass die Ionenbilanz speziell für diese Randbedingung aufzustellen ist. Folgende Vereinfachungen sind in diesem Bereich möglich:

- die Konzentrationen von S^{2-} , OH^- und CO_3^{2-} sind im Gleichgewichtszustand um Größenordnungen geringer als die Konzentration von HCO_3^- , HS^- und S^-
- die Konzentration der nicht separat aufgeführten Anionen A^- sowie der Hydroniumionen H^+ hat im Vergleich zur Konzentration der löslichen organischen Säuren S^- einen sehr geringen Einfluss auf die biologischen Abbauvorgänge im Bioreaktor

In [10] wird die Konzentration organischer Säurerestionen vereinfachend durch die Konzentration dissoziierter Essig- und Propionsäure ausgedrückt ($\text{S}^- = \text{AC}^- + \text{Pro}^-$)

Mit diesen Vereinfachungen geht Gleichung 2-39 in die folgende Form über:

Gleichung 2-40: $\text{NH}_4^+ + \text{K}^+ = \text{AC}^- + \text{Pro}^- + \text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$

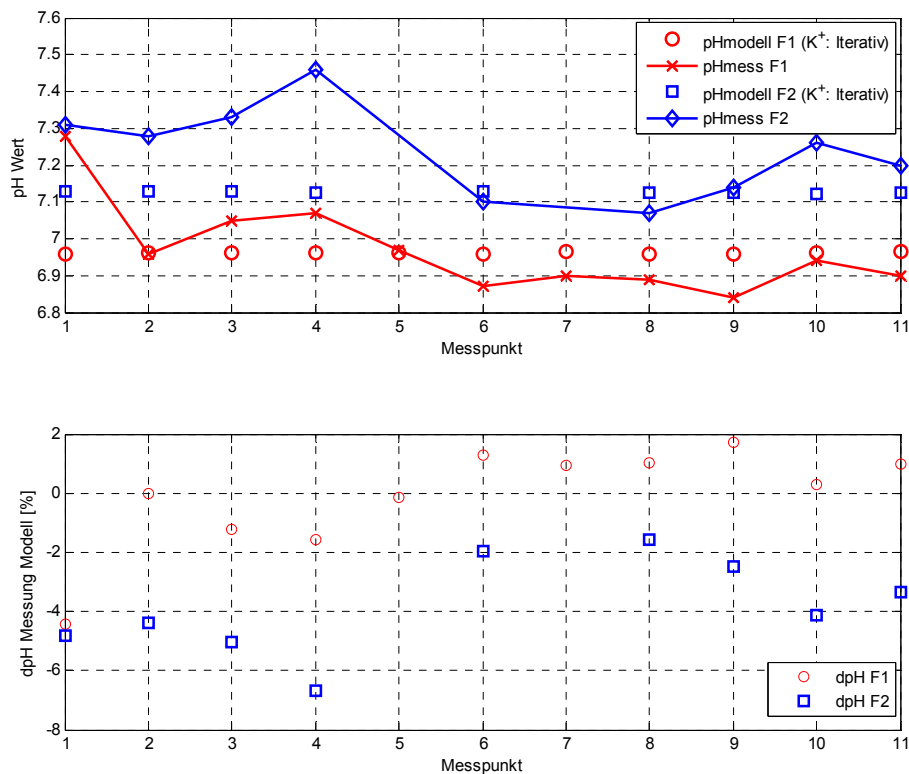
Unter Berücksichtigung der Masseerhaltung und des Massenwirkungsgesetzes (Gleichung 2-25), folgt aus Gleichung 2-40:

Gleichung 2-41:

$$\frac{\text{H}^+}{\text{H}^+ + K_{\text{DN}} \cdot \frac{\gamma_{\text{NH}_4^+}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{NH}_3}}} \cdot \text{N}_{\text{aq-ges}} + \text{K}^+ \cdot \gamma_{\text{K}^+} - \frac{K_{\text{DAC}}}{\text{H}^+ \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{AC}^-}}{\gamma_{\text{HAC}}} + K_{\text{DAC}}} \cdot \text{AC}^- - \frac{K_{\text{DPro}}}{\text{H}^+ \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Pro}^-}}{\gamma_{\text{HPro}}} + K_{\text{DPro}}} \cdot \text{Pro}^- - \frac{K_{\text{DC1}}}{\text{H}^+ \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_2}} + K_{\text{DC1}}} \cdot \text{C}_{\text{aq-ges}} - \frac{K_{\text{DS1}}}{\text{H}^+ \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HS}^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}}} + K_{\text{DS1}}} \cdot \text{H}_2\text{S}_{\text{aq-ges}} = 0$$

Durch entsprechende Umformung von Gleichung 2-41 entsteht ein Polynom 5. Grades als Bestimmungsgleichung für die Hydroniumionenkonzentration. Dementsprechend besitzt Gleichung 2-41 fünf Lösungen, von denen nur eine einen positiven reellen, also physikalisch sinnvollen Zahlenwert liefert.

Die in [17] am realen Stoffsystem einer Biogasanlage bestimmten Messwerte sind geeignet, die Vorhersagegenauigkeit von Gleichung 2-41 unter Vernachlässigung der Aktivitäten abzuschätzen. In Abbildung 2-16 ist der Verlauf der gemessenen und berechneten Werte graphisch dargestellt. Die Konzentration der Ausgleichsionen K^+ ist messtechnisch nicht erfassbar, die Bestimmung erfolgte iterativ.



Oben: Gegenüberstellung Modell und Messwerte
 Unten: prozentuale Abweichung Modellwert – Messwert

Abbildung 2-16: Berechnung des pH-Werts mit Messwerten aus [17] (K^+ Iterativ)

Die Gegenüberstellung der Mess- und Modellwerte in Abbildung 2-16 zeigt, dass durch Anwendung von Gleichung 2-41 die Berechnung des pH-Werts für das Realstoffsystem der Methangärung mit hinreichender Genauigkeit möglich ist. Es ergeben sich Abweichungen zwischen Mess- und Modellwert im Bereich $-6,5\% < \text{pH}_{\text{mess}} < +3\%$.

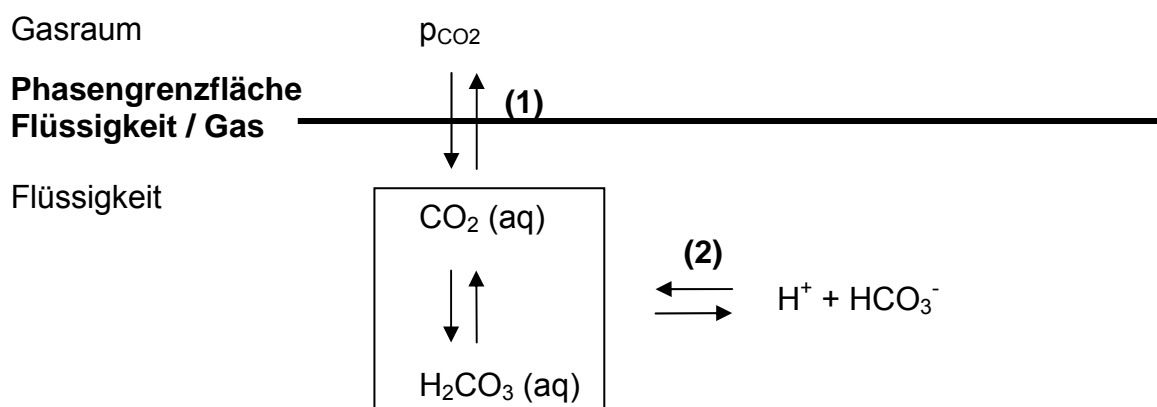
2.5.2 Puffersystem

Von vielen biologischen Abbauprozessen ist das Phänomen der Produktüberschuss-hemmung bekannt. Bekannte Beispiele sind der aerobe biologische Abbau (Produktinhibitoren: CO_2 , Wärme), die alkoholische Gärung und die Milchsäuregärung. Im Fall der Methangärung ist stärker zu differenzieren. Die der Methanogenese vorangehenden Prozessschritte Hydrolyse und Säurebildung sind produktüberschussgehemmt, während die Kinetik der Methanbildung substratüberschussgehemmt ist. Diese Besonderheit der Methangärung ist von entscheidender Bedeutung, denn die Stoffwechselaktivität aller am Prozess beteiligten Mikroorganismen kann nur dann kontinuierlich aufrechterhalten werden, wenn sich ein Gleichgewicht zwischen Säureabbau und Säureproduktion ausbildet. Dies ist die Grundlage für eine quasikontinuierliche Prozessführung und die technische Nutzbarkeit der Methangärung zur Energieerzeugung.

Die methanogenen Bakterien sind eine eigene Gruppe, die sich von anderen Bakterien nicht nur durch ihren Stoffwechseltyp, sondern auch durch einige Merkmale bezüglich der Zusammensetzung ihrer Zellbestandteile unterscheiden. Der optimale pH-Wert methanogener Mikroorganismen liegt im Bereich $6 < \text{pH} < 8$ [56]. Das sich im stationären Zustand einstellende Gleichgewicht zwischen Säureproduktion und Säureverbrauch bewirkt, dass sich der pH-Wert der Flüssigphase im neutralen Bereich einstellt. Das Puffersystem in der Flüssigphase gleicht Abweichungen von diesem Gleichgewichtszustand (Arbeitspunkt) in bestimmten Grenzen aus, so dass Änderungen in den Prozesseingangsgrößen nicht unmittelbar zu instabilen Prozesszuständen führen. Dabei ist die Kapazität des Puffersystems zu der vom Gesamtprozess tolerierten Abweichung vom Arbeitspunkt direkt proportional.

Signifikanten Einfluss auf die Pufferkapazität bei der Methangärung haben die Dissoziationsgleichgewichte 2-1 bis 2-3. Die Analyse der Phasengleichgewichte zeigt, dass in Bezug auf die Pufferkapazität das Dissoziationsgleichgewicht des anorganischen Kohlenstoffs die größte Bedeutung besitzt (Dissoziationsgleichgewicht 2-1), da diese Fraktion die höchste Flüssigphasenkonzentration aufweist. Die prinzipielle Funktion des Puffersystems ist in Abbildung 2-17 am Beispiel des anorganischen Kohlenstoffs dargestellt. Analog gelten diese Zusammenhänge auch für die Dissoziationsgleichgewichte des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks (Dissoziationsgleichgewichte 2-2 und 2-3).

Wird in den dafür relevanten Prozessstufen der Methangärung Säure gebildet, wird diese entsprechend des Dissoziationsgleichgewichts 2-4 (Abbildung 2-10) dissoziieren und Protonen freisetzen. Diese führen so lange zu keinem Abfall des pH-Werts in der Flüssigphase entsprechend Gleichung 2-41, so lange die BRÖNSTEDT Basen (HCO_3^- , HS^- und NH_3) vorhanden sind. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs wird sich die Lage dieser Dissoziationsgleichgewichte unter Protonenverbrauch in Richtung der undissoziierten Anteile verschieben. Dies wirkt sich gleichzeitig auf das Phasengleichgewicht aus und führt zu einer an Biogasanlagen messbaren Freisetzung von CO_2 und H_2S .



(1) Phasengleichgewicht entsprechend Abbildung 2-12

(2) Dissoziationsgleichgewicht entsprechend Abbildung 2-7

Abbildung 2-17: Verteilung des anorganischen Kohlenstoffs im Reaktionsraum ($6 < \text{pH} < 8$)

Abbildung 2-17 stellt diese Zusammenhänge für das System des anorganischen Kohlenstoffs dar. Bei einer Erhöhung der Protonenkonzentration wird das Dissoziationsgleichgewicht (2) in Richtung der undissoziierten Anteile H_2CO_3 bzw. $\text{CO}_2(\text{aq})$ und damit auch das Phasengleichgewicht (1) in Richtung der gasförmigen Komponente p_{CO_2} verschoben. Folglich entspricht die Kapazität des Puffersystems der Aktivität von BRÖNSTEDT Basen im Reaktionsraum, deren molekulare Anteile mit der Gasphase im Gleichgewicht stehen.

Die Charakterisierung des Puffersystems bei der Methangärung erfolgt durch die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs (TIC - total inorganic carbon) in der Flüssigphase:

Gleichung 2-42:
$$\text{TIC} = \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$$

Der TIC ist direkt proportional zur Fähigkeit des Systems Schwankungen der Protonenkonzentration auszugleichen, da entsprechend der Ausführungen des Kapitels 2.4.1 bei neutralem pH-Wert ($7 < \text{pH} < 8$) über 90 % in dissoziierter Form vorliegt. Des Weiteren ist die Intensität der Abweichung vom stationären Arbeitspunkt (z.B. nach Substratzufuhr) anhand der Reaktion des Puffersystems in Form von sprunghafter Gasfreisetzung, insbesondere von Kohlenstoffdioxid, erkennbar.

2.6 Schlussfolgerungen aus der theoretischen Prozessanalyse

Systemblock I

Die makroskopische Bilanzierung der Methangärung setzt detaillierte Kenntnisse der mikrobiellen Wachstumskinetik, der Produktausbeute- und Substratverbrauchscoeffizienten der zu bilanzierenden biologischen Prozessschritte voraus. Die benötigten Parameter sind von der Zusammensetzung der mikrobiellen Population, den Substrateigenschaften sowie den vorherrschenden Milieubedingungen abhängig. Systemanalysen zur Charakterisierung der biologischen Prozessparameter können im Falle der komplexen anaeroben Abbaukette der Methangärung nur am Gesamtsystem vorgenommen werden. Eine isolierte Charakterisierung einzelner Prozessschritte zur Parameteridentifikation ist aufgrund der inneren Komplexität nicht möglich. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der Modellparameter für die makroskopische Beschreibung der Methangärung sehr aufwendig, vielfach fehlerbehaftet und nur unter bestimmten Voraussetzungen extrapolierbar. Dies wird insbesondere bei einer Extraktion der in der Literatur veröffentlichten Modellparameter für die Beschreibung der Methangärung deutlich (s. Anhang A). Es treten Abweichungen zwischen Parametern, die den gleichen Sachverhalt ausdrücken, im Bereich mehrerer Zehnerpotenzen auf. Entsprechend besitzen die Parameter nur eingeschränkte Verallgemeinerungsfähigkeit.

In Bezug auf die Zielstellung dieser Arbeit ist zu schlussfolgern, dass eine realitätsnahe mathematische Beschreibung auf Basis von makroskopischen Stoffbilanzen durch die unbekannten, analytisch schwer zugänglichen Modellparameter nur eingeschränkt möglich ist. Im Sinne der Zielstellung dieser Arbeit erscheinen Gleichungs-

systeme mit einer überschaubaren Anzahl unbekannter Parameter in Kombination mit leistungsfähigen Verfahren zur Parameteridentifikation und hinreichend genau bestimmbaren Prozessmessgrößen als besser geeignet.

Systemblock II

Bei der theoretischen Bilanzierung von Dissoziations- und Phasengleichgewichten ergeben sich Differenzen zu experimentell bestimmten Werten. Die Ursachen hierfür liegen sowohl in den experimentellen Bestimmungsmethoden, als auch in den Modellansätzen begründet. Die Modellansätze basieren auf den vereinfachenden Annahmen, dass die Flüssigphase ideal durchmischt und annähernd als wässrige Lösung betrachtet werden kann. Beide Annahmen sind in der Realität nur eingeschränkt gültig. Eine weitergehende Anpassung der Modellansätze an die tatsächlichen, nicht idealen Zustände in realen Anlagen erfordert die Berücksichtigung zusätzlicher Parameter, insbesondere der Ionenstärke und der Aufstiegsgeschwindigkeit von Gasblasen. Eine direkte analytische Bestimmung dieser Parameter ist unter Praxisbedingungen jedoch nicht möglich.

Die messtechnische Analyse der Gasphase in Anaerobreaktoren ist mit den Methoden entsprechend des Stands der Technik mit hinreichender Genauigkeit durchführbar. Dagegen ist die Charakterisierung der Flüssigphase allein schon deshalb fehlerbehaftet, weil repräsentative Probenahmen an großen Reaktoren mit angemessenem Aufwand nicht möglich sind und notwendige Probenaufbereitungsschritte (zentrifugieren, filtrieren) sowie vom Systemzustand im Anaerobreaktor abweichende Umgebungsbedingungen bei der analytischen Bestimmung (Temperatur, Druck, pH-Wert, Redoxpotenzial, Atmosphäre) zu signifikanten Veränderungen in der Zusammensetzung führen. So ist es durchaus denkbar, dass das HENRY'sche Gesetz die Phasengleichgewichte im Anaerobreaktor mit hinreichender Genauigkeit beschreibt, eine exakte analytische Bestimmung der Flüssigphasenkonzentration aus o. g. Gründen jedoch nicht möglich ist.

Zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten sind in der Literatur nur wenige, ausschließlich unter definierten Randbedingungen anzuwendende Korrelationen verfügbar. Dies gilt sowohl für den undurchmischten, als auch für den vollständig durchmischten Systemzustand. Die Ausführungen des Kapitels 2.4.3 zeigen, dass eine allgemeingültige theoretische Abschätzung von Stoffübergangskoeffizienten für das Stoffsystem der Methangärung auf Basis des aktuellen Stands des Wissens mit hinreichender Genauigkeit nicht möglich ist.

In Bezug auf die Zielstellung dieser Arbeit ist zu schlussfolgern, dass die theoretischen Ansätze für die mathematische Beschreibung der Dissoziations- und Phasengleichgewichte in Anaerobreaktoren zur Flüssigvergärung geeignet sind. Eine kontinuierliche Anpassung an die prozesstechnischen Randbedingungen ist jedoch notwendig. Erfolg versprechend erscheint in diesem Zusammenhang eine Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten auf der Basis der Prozessmessgrößen. Für die Modellierung des Gesamtprozesses bedeutet dies, dass der Stoffübergangskoeffizient des realen Stoffsystems zweckmäßig auf Basis der Prozessmessgrößen geschätzt wird und die darauf aufbauende Berechnung der Gasfreisetzung über die entsprechenden Korrelationen erfolgt.

Systemblock III

Die Lage der physikochemischen Gleichgewichte der Elektrolyte (Systemblock II) bestimmt die Milieubedingungen der Mikroorganismen (Systemblock III) und damit die Kinetik der biologischen Stoffwechselvorgänge (Systemblock I). Eine exakte Berechnung des pH-Werts sowie der Pufferkapazität des Systems ist jedoch nur dann möglich, wenn die Gesamtkonzentration aller Elektrolyte in der Flüssigphase mit hinreichender Genauigkeit bekannt ist. Da dieser theoretische Fall in der Praxis nicht üblich ist, werden in erster Näherung nur die Elektrolyte berücksichtigt, die entsprechende prozesstechnische Relevanz besitzen (Gleichung 2-41). Die Gegenüberstellung von berechneten und gemessenen pH-Werten in Abbildung 2-16 zeigt, dass trotz vereinfachender Annahmen die Berechnung des pH-Werts mit hinreichender Genauigkeit möglich ist. In diesem Zusammenhang ist auch zu berücksichtigen, dass die für die Berechnung herangezogenen Analysenwerte fehlerbehaftet sind.

Das sich in der Flüssigphase ausbildende Puffersystem gleicht Schwankungen des pH-Werts in Abhängigkeit von der Pufferkapazität aus. Die Pufferkapazität wird damit zu einem Maß für die Stabilität und die Belastbarkeit des Prozesses. Ein messtechnischer Zugang ergibt sich in guter Näherung durch den in der Flüssigphase gelösten TIC (total inorganic carbon), dem Hauptbestandteil des Puffersystems.

Die Reaktionen des Puffersystems bei Veränderungen der Protonenkonzentration führen zu messbaren Schwankungen in der Gasphasenzusammensetzung. Insbesondere die dynamischen Veränderungen der Gasphasenkonzentration von Kohlenstoffdioxid sind ein Maß für den „Verbrauch an Pufferkapazität“ bei Prozessbelastung, da Dissoziations- und Phasengleichgewichte direkt gekoppelt sind (Abbildung 2-17). Die auf diese Weise indirekt messbare Belastung des Puffersystems ist ein Indikator für die auf den konkreten Systemzustand bezogene biologische Verfügbarkeit von Substraten. Dies ist insbesondere in den Fällen von Bedeutung, in denen dem Methangärungsprozess Substrate wechselnder Zusammensetzung bzw. physikalisch / biochemisch konditionierte Substrate zugeführt werden. Bei der Interpretation ist jedoch zu berücksichtigen, dass die durch Reaktion des Puffersystems bewirkte Gasfreisetzung durch Flüssigphasenübersättigungen überlagert sein kann.

2.7 Entwicklung eines Prozessmodells

Die Modellbildung in dieser Arbeit soll unter der Bedingung erfolgen, die Komplexität des Methangärungsprozesses auf das für die angestrebte Genauigkeit notwendige Maß zu reduzieren. Die Beobachtungen am realen Prozess sollen durch Vereinfachungen nachvollziehbar und durch mathematische Methoden beschreibbar gemacht werden. Stimmen die Modellergebnisse mit den realen Beobachtungen hinreichend genau überein, kann das Modell für die Untersuchung des Biogasprozesses genutzt werden.

Alle realen Prozesse sind nichtlinear [93]. Eine mathematische Beschreibung von Prozessen kann sowohl durch lineare als auch durch nichtlineare Modelle erfolgen. Dabei ist noch zwischen Linearität in den Zustandsgrößen und Linearität in den Modellparametern zu unterscheiden. Für die Parameter- und Zustandsschätzung mit Modellen, die Linearität in den Zustandsgrößen aufweisen, stehen leistungsfähige mathematische Methoden zur Verfügung.

Das Optimalfilter bei fehlerbehafteten Messdaten und bestehenden Unsicherheiten in der mathematischen Prozessbeschreibung ist das KALMAN-Filter. Die Anwendung der KALMAN-Filtertechnik auf den Prozess der Methangärung erfordert die Linearisierung des nichtlinearen Prozessmodells um den aktuellen Arbeitspunkt.

Aufgrund dieser Überlegungen lassen sich die notwendigen Arbeitsschritte für die Entwicklung des Prozessmodells im Sinne der Zielstellung dieser Arbeit wie folgt formulieren:

1. Modellbildung auf der Grundlage der theoretischen Prozessanalyse (Kapitel 2.7.1 und 2.7.4)
2. Strukturanalyse des Zustandsraummodells (Kapitel 2.7.5)
3. Implementierung mittels eines Simulationswerkzeugs (Kapitel 2.7.6)

2.7.1 Modellbildung auf der Grundlage der theoretischen Prozessanalyse

Die in Abbildung 2-4 dargestellten biologischen Prozessschritte der Methangärung werden in der Literatur im Rahmen der Modellbildung zu Komplexen zusammengefasst. Tabelle 2-5 gibt eine Übersicht über die Zusammenfassung biologischer Abbauschritte bei der mathematischen Beschreibung des Methangärungsprozesses in der Literatur. Die Aufstellung der Stoffbilanzen innerhalb der biologischen Prozessschritte erfolgt in allen Modellen nach den in Tabelle 2-2 dargestellten Formalismen. Die kinetischen Ansätze in den Veröffentlichungen entsprechen denen des Kapitels 2.3.3. Eine allgemeine Übersicht über relevante Veröffentlichungen, die die mathematische Beschreibung der Methangärung thematisieren ist in [63] enthalten.

Tabelle 2-5: Literaturübersicht zu den berücksichtigten Abbauschritten bei der Bilanzierung des biologischen Stoffumsatzes bei der Methangärung (ausgewählte Quellen, nicht vollständig)

Prozessschritt				ausgewählte Quellen
1	2	3	4	
Hydrolyse	Acidogenese	Acetogenese	Methanogenese	[16][91] [4][3]
Hydrolyse	Acidogenese & Acetogenese	Methanogenese		[44][92]
Hydrolyse & Acidogenese	Acetogenese & Methanogenese			[7][10] [11]
Methanogenese				[10]

Die experimentellen Möglichkeiten zur Parameteridentifikation sind eingeschränkt. Unter diesem Aspekt sowie mit Blick auf die in der Fachliteratur überwiegend vertretenen Vorstellungen erscheint ein dreistufiges makroskopisches Modell des anaeroben biologischen Abbaus als geeigneter Kompromiss zwischen der Komplexität realer biologischer Abbauprozesse und dem analyse- und rechentechnischen Aufwand zur Bestimmung der Modellparameter.

Die Modellstruktur des Systemblocks I beinhaltet in diesem Fall die folgenden Prozessschritte:

1. Hydrolyse (Abbauschritt 0 → 1)
2. Säurebildung: Acidogenese, Acetogenese (Abbauschritte 1 → 3)
3. Methanogenese (Abbauschritte 3 → 4)

Die gewählte Modellstruktur des anaeroben biologischen Abbaus folgt entsprechend Tabelle 2-5 den Modellstrukturen in [44] und [92]. Die Stoffbilanzgleichungen für die Bilanzgrößen Substrat (S) und Zellmasse (X) werden analog dem in Tabelle 2-2 dargestellten Formalismus aufgestellt, die Indizierung erfolgt gemäß Tabelle 2-3. Des Weiteren sind die zu beobachtenden Zustandsgrößen auszuwählen und in die Modellstruktur zu integrieren. Gemäß der Zielstellung dieser Arbeit werden für die Zustandsbeobachtung ausschließlich die Zustandsgrößen berücksichtigt, die unter praktischen Bedingungen hohen Informationsgehalt besitzen. Dazu zählen insbesondere die in Kapitel 1.2 beschriebenen Größen:

- Konzentration flüchtiger, organischer Säuren
- Konzentration anorganischer Kohlenstoffverbindungen (Karbonatpuffer)
- Konzentration der Schwefelwasserstoffverbindungen
- Konzentration der Stickstoffverbindungen
- Konzentration der organischen Trockensubstanz

Das Hinzufügen weiterer Zustandsgrößen ist problemlos durchführbar. Voraussetzung dafür ist, dass eine Beschreibung durch Stoffbilanzen möglich ist. Die Integration in das Prozessmodell erfolgt durch die in Tabelle 2-6 dargestellte Nomenklatur (Indizierung entsprechend Tabelle 2-3):

Tabelle 2-6: Nomenklatur der Zustandsgrößen im Prozessmodell

Prozesszustandsgröße	Bilanzgröße im Prozessmodell
Konzentration Essigsäure	S_4
Konzentration organischer Säuren (3-7 C-Atome)	S_{13}
Konzentration des Karbonatpuffers	C
Stickstoffkonzentration	N
Sulfidkonzentration	H_2S
organischer Trockensubstanzgehalt	S_0

Darüber hinaus sind gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.3.2 die Bakterienkonzentrationen für jeden Abbauschritt und gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.5.1 die Ausgleichionenkonzentration K^+ zur Berechnung des pH-Werts zu bilanzieren.

Dementsprechend besteht die Grundstruktur des Prozessmodells aus den nachstehenden Bilanzgleichungen:

- 3 Gleichungen für die Zellmassen X_0 , X_{13} und X_4 :

$$\frac{dX_0}{dt} = (\mu_{01} - \alpha \cdot D) \cdot X_0 + D \cdot X_{0\text{ein}}$$

$$\frac{dX_{13}}{dt} = (\mu_{13} - \alpha \cdot D) \cdot X_{13} + D \cdot X_{13\text{ein}}$$

$$\frac{dX_4}{dt} = (\mu_4 - \alpha \cdot D) \cdot X_4 + D \cdot X_{4\text{ein}}$$

- 3 Gleichungen für die Substrate S_0 , S_{13} und S_4 :

$$\frac{dS_0}{dt} = D \cdot (S_{0,\text{ein}} - S_0) - k_{0-1} \cdot \mu_{01} \cdot X_0$$

$$\frac{dS_{13}}{dt} = D \cdot (S_{13,\text{ein}} - S_{13}) + k_{0-1} \cdot \mu_{01} \cdot X_0 - k_{1-3} \cdot \mu_{13} \cdot X_{13}$$

$$\frac{dS_4}{dt} = D \cdot (S_{4,\text{ein}} - S_4) + k_{1-3} \cdot \mu_{13} \cdot X_{13} - k_{3-4} \cdot \mu_4 \cdot X_4$$

- 4 Gleichungen für die Reaktionspartner K^+ , C, N und H_2S :

$$\frac{dK^+}{dt} = D \cdot (K^+_{\text{ein}} - K^+)$$

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot (C(\text{aq})_{\text{ein}} - C(\text{aq})) + k_{01-\text{CO}_2} \cdot \mu_{01} \cdot X_0 + k_{13-\text{CO}_2} \cdot \mu_{13} \cdot X_{13} + k_{4-\text{CO}_2} \cdot \mu_4 \cdot X_4 - \dot{n}_{\text{CO}_2}$$

$$\frac{dN}{dt} = D \cdot (N(\text{aq})_{\text{ein}} - N(\text{aq})) + (k_{01-\text{NH}_4} - k_{01-\text{NH}_3}) \cdot \mu_{01} \cdot X_0 + (k_{13-\text{NH}_4} - k_{13-\text{NH}_3}) \cdot \mu_{13} \cdot X_{13} + (k_{4-\text{NH}_4} - k_{4-\text{NH}_3}) \cdot \mu_4 \cdot X_4 - \dot{n}_{\text{NH}_3}$$

$$\frac{dH_2S}{dt} = D \cdot (H_2S(\text{aq})_{\text{ein}} - H_2S(\text{aq})) + k_{4-\text{H}_2\text{S}} \cdot \mu_4 \cdot X_4 - \dot{n}_{H_2S}$$

Die Darstellung in Matrizenform liefert die aus der Literatur (u.a. [7], [10], [26]) bekannte Form des nichtlinearen Prozessmodells für anaerobe Prozesse:

Gleichung 2-43:
$$\frac{dx}{dt} = K \cdot r - M \cdot x - Q + F \quad x(0) = x^*$$

mit:	x	10x1	Vektor der unbekannten Zustandsgrößen
	x^*	10x1	Vektor der Zustandsgrößen im stationären Zustand
	K	10x3	Matrix der biologischen Verbrauchs- und Ausbeutekoeffizienten
	r	3x1	Matrix des Zellmassewachstums
	M	10x10	Matrix des Stoffdurchsatzes und Zellmasserückhalts
	Q	10x1	Vektor der Gasfreisetzung
	F	10x1	Vektor der Substratzufuhr

$$x = \begin{bmatrix} X_0 \\ X_{13} \\ X_4 \\ K^+ \\ S_0 \\ S_{13} \\ S_4 \\ C \\ N \\ H_2S \end{bmatrix} \quad K = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -k_{0-1} & 0 & 0 \\ k_{0-1} & -k_{1-3} & 0 \\ 0 & k_{1-3} & -k_{3-4} \\ k_{01-\text{CO}_2} & k_{13-\text{CO}_2} & k_{4-\text{CO}_2} \\ (k_{01-\text{NH}_3} - k_{01-\text{NH}_4}) & (k_{13-\text{NH}_3} - k_{13-\text{NH}_4}) & (k_{4-\text{NH}_3} - k_{4-\text{NH}_4}) \\ 0 & 0 & k_{4-\text{H}_2\text{S}} \end{bmatrix} \quad r = \begin{bmatrix} \mu_{01} \cdot X_0 \\ \mu_{13} \cdot X_{13} \\ \mu_4 \cdot X_4 \end{bmatrix}$$

$$M = \begin{bmatrix} \alpha \cdot D & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha \cdot D & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \cdot D & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D \end{bmatrix} \quad F = D \cdot \begin{bmatrix} X_{0\text{ein}} \\ X_{13\text{ein}} \\ X_{4\text{ein}} \\ K_{\text{ein}}^+ \\ S_{0\text{ein}} \\ S_{13\text{ein}} \\ S_{4\text{ein}} \\ C_{\text{ein}} \\ N_{\text{ein}} \\ H_2S_{\text{ein}} \end{bmatrix} \quad Q = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dot{m}_{\text{CO}_2} \\ \dot{m}_{\text{NH}_3} \\ \dot{m}_{\text{H}_2\text{S}} \end{bmatrix}$$

Im stationären Zustand sind die differentiellen Änderungen der Zustandsgrößen Null:

Gleichung 2-44: $\frac{dx}{dt} = 0$

Die Zustandsgrößen können für einen stationären Zustand unter der Bedingung $\alpha > 0$ und $D > 0$ durch Lösung von Gleichung 2-43 ermittelt werden:

Gleichung 2-45: $K \cdot r - M \cdot x^* - Q + F = 0$

Die Berechnung der mikrobiellen Wachstumsraten und der Gasfreisetzung erfolgt auf der Grundlage der in Kapitel 2.2 dargestellten Zusammenhänge. Die Anwendung der Algorithmen auf den in dieser Arbeit betrachteten Bilanzraum wird in den nachfolgenden Kapiteln dargestellt.

2.7.2 Berechnung der mikrobiellen Wachstumsraten

Die Wachstumskinetiken $\mu_i(S_i)$ können durch Anwendung von Gleichung 2-16, Gleichung 2-17 und Gleichung 2-18 berechnet werden. Die Einflüsse von pH-Wert und Temperatur auf die Wachstumsrate werden durch Gleichung 2-19 und Gleichung 2-20 berücksichtigt.

Die Wachstumskinetik der Mikroorganismen in den einzelnen Abbaustufen ergibt sich dann zu:

Gleichung 2-46: $\mu_{01} = \mu(S_0) \cdot \mu(T)$

Gleichung 2-47: $\mu_{01} = \mu_{01,\text{max}} \cdot \frac{S_0}{S_0 + K_{S0}} \cdot \mu(T)$

Gleichung 2-48: $\mu_{13} = \mu(S_{13}, S_4) \cdot \mu(T)$

Gleichung 2-49: $\mu_{13} = \mu_{13,\max} \cdot \frac{S_{13}}{S_{13} + K_{S13}} \cdot \frac{K_{I13}}{K_{I13} + S_4} \cdot \mu(T)$

Gleichung 2-50: $\mu_4 = \mu(S_4, S_{13}) \cdot \mu(\text{pH}) \cdot \mu(T)$

Gleichung 2-51: $\mu_4 = \mu_{4,\max} \cdot \frac{S_4}{S_4 + K_{S4}} \cdot \frac{K_{I4}}{K_{I4} + S_{13}} \cdot \mu(\text{pH}) \cdot \mu(T)$

Unter Beachtung des dieser Arbeit zugrundeliegenden Grundsatzes, die Komplexität der mathematischen Beschreibung an den praktischen Erfordernissen der Biogas-technologie auszurichten, ist es zweckmäßig, die inhibierende Wirkung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak zunächst nicht im Prozessmodell zu berücksichtigen. Vorteilhafter erscheint die Berücksichtigung dieser Effekte in einem System zur Einnordung und Bewertung des aktuellen Prozesszustands. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, inhibierende Effekte zu erkennen und möglichen Ursachen zuzuordnen.

2.7.3 Bilanzierung der Gasfreisetzung

Aus den Darstellungen des Kapitels 2.4.2 kann geschlussfolgert werden, dass das HENRY'sche Gesetz (Gleichung 2-26) das Phasengleichgewicht der Biogaskomponenten besser beschreibt als das Gesetz von RAOULT-DALTON (Gleichung 2-27). Wird das HENRY'sche Gesetz in die Bilanz des übergehenden Stoffstroms (Gleichung 2-33) eingesetzt, ergibt sich im allgemeinen Fall:

Gleichung 2-52: $\dot{n}_{[\text{GAS}]} = K_{\text{la-GAS}} \cdot \left([\text{GAS}](\text{aq}) - K_{\text{H-GAS}} \cdot \frac{\varphi_{\text{GAS}}}{\gamma_{\text{GAS}}} \cdot p_{[\text{GAS}]} \right)$

Für die Berechnung des Gasphasenpartialdrucks $p_{[\text{GAS}]}$ ist eine Zustandsgleichung zu verwenden. Die in Anhang C hergeleitete Schlussfolgerung, dass für die Gasphase ideales Verhalten angenommen werden kann, ermöglicht die Anwendung der Zustandsgleichung idealer Gase. Danach folgt:

Gleichung 2-53: $\frac{p_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} = \frac{p_{\text{CH}_4}}{\dot{n}_{\text{CH}_4}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{\dot{n}_{\text{NH}_3}}$

Der Gesamtdruck in der Gasphase ergibt sich aus der Summe der Partialdrücke der Biogaskomponenten:

Gleichung 2-54: $p_{\text{ges}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2\text{S}} + p_{\text{NH}_3}$

Eine weitere Annahme zur Berechnung der Gasfreisetzung begründet sich auf der schlechten Löslichkeit des Methans (s. Abbildung 2-15) sowie der nicht vorhandenen

elektrolytischen Dissoziation. Selbst im Fall einer Flüssigphasenübersättigung ist unter diesen Voraussetzungen im zeitlichen Mittel anzunehmen, dass der in die Gasphase übergehende Methangasstrom direkt proportional zur Stoffwechselaktivität der methanogenen Bakterien ist:

Gleichung 2-55: $\dot{n}_{\text{CH}_4} = k_{4-\text{CH}_4} \cdot \mu_4 \cdot X_4$

Werden Gleichung 2-52, Gleichung 2-54 und Gleichung 2-55 in Gleichung 2-53 eingesetzt, ergibt sich nach entsprechenden Umformungen das folgende Gleichungssystem zur Berechnung der Gasphasenpartialdrücke p_{CO_2} , p_{NH_3} und $p_{\text{H}_2\text{S}}$, wobei ausschließlich die Lösung der quadratischen Gleichungen, die die Bedingung $p_i < p_{\text{ges}}$ erfüllt, physikalisch sinnvoll ist:

Gleichung 2-56:

$$K_{\text{H-CO}_2} \cdot \frac{\varphi_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}} \cdot p_{\text{CO}_2}^2 - p_{\text{CO}_2} \cdot \left(\text{CO}_2(\text{aq}) + \frac{k_{4-\text{CH}_4} \cdot \mu_4 \cdot X_4}{K_{\text{la-CO}_2}} + K_{\text{H-CO}_2} \cdot \frac{\varphi_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}} \cdot (p_{\text{ges}} - p_{\text{NH}_3} - p_{\text{H}_2\text{S}}) \right) + \text{CO}_2(\text{aq}) \cdot (p_{\text{ges}} - p_{\text{NH}_3} - p_{\text{H}_2\text{S}}) = 0$$

Gleichung 2-57:

$$K_{\text{H-NH}_3} \cdot \frac{\varphi_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{NH}_3}} \cdot p_{\text{NH}_3}^2 - p_{\text{NH}_3} \cdot \left(\text{NH}_3(\text{aq}) + \frac{k_{4-\text{CH}_4} \cdot \mu_4 \cdot X_4}{K_{\text{la-NH}_3}} + K_{\text{H-NH}_3} \cdot \frac{\varphi_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{NH}_3}} \cdot (p_{\text{ges}} - p_{\text{CO}_2} - p_{\text{H}_2\text{S}}) \right) + \text{NH}_3(\text{aq}) \cdot (p_{\text{ges}} - p_{\text{CO}_2} - p_{\text{H}_2\text{S}}) = 0$$

Gleichung 2-58:

$$K_{\text{H-H}_2\text{S}} \cdot \frac{\varphi_{\text{H}_2\text{S}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}}} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^2 - p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \left(\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \frac{k_{4-\text{CH}_4} \cdot \mu_4 \cdot X_4}{K_{\text{la-H}_2\text{S}}} + K_{\text{H-H}_2\text{S}} \cdot \frac{\varphi_{\text{H}_2\text{S}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}}} \cdot (p_{\text{ges}} - p_{\text{CO}_2} - p_{\text{NH}_3}) \right) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \cdot (p_{\text{ges}} - p_{\text{CO}_2} - p_{\text{NH}_3}) = 0$$

Die Konzentrationen der gelösten, undissoziierten Komponenten $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{NH}_3(\text{aq})$ und $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ergeben sich aus dem Massenwirkungsgesetz (Gleichung 2-24) in Abhängigkeit vom pH-Wert (Gleichung 2-41). Die Gesamtstoffkonzentrationen in der Flüssigphase werden mit Gleichung 2-43 berechnet. Korrelationen für die physikalischen Stoffdaten beinhaltet Anhang A, die Methodik zur Bestimmung der Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten ist in Anhang B bzw. Anhang C dargelegt.

2.7.4 Linearisierung des kontinuierlichen Prozessmodells (Zustandsraumdarstellung)

Die Linearisierung des nichtlinearen Prozessmodells (Gleichung 2-43) erfolgt durch Taylor-Reihenentwicklung (Abbruch nach dem linearen Term), ausgehend vom letzten bekannten Zustand der Eingangs-, Ausgangs-, und Zustandsgrößen (u^* , y^* , x^*). Sind Δu , Δy und Δx die Abweichung des Systems von diesem Zustand, dann gilt:

$$\begin{aligned} u &= u^* + \Delta u & \text{bzw.} & \Delta u = u - u^* \\ y &= y^* + \Delta y & \text{bzw.} & \Delta y = y - y^* \\ x &= x^* + \Delta x & \text{bzw.} & \Delta x = x - x^* \end{aligned}$$

Das resultierende Zustandsraummodell ist ein kontinuierliches System gewöhnlicher Differenzgleichungen erster Ordnung mit zeitinvarianten Koeffizienten (Tabelle 2-7 - oben). Da die Messwerte in Biogasanlagen nur zu diskreten Zeitpunkten erfasst werden, ist das kontinuierliche System zu diskretisieren. Bedingt durch die Linearisierung des Prozessmodells um den jeweils letzten Prozesszustand, werden die Systemmatrizen des Zustandsraummodells zeitvariant. Dementsprechend ist nachfolgend die zeitdiskrete Form des Zustandsraummodells mit zeitvarianten Koeffizienten zu verwenden (Tabelle 2-7 - unten). Die Prozessmessgrößen werden in der Zustandsraumdarstellung durch die Messbeziehung (zweite Komponente des Zustandsraummodells) als Linearkombination der Prozesszustandsgrößen beschrieben (Gleichung 2-60 bzw. Gleichung 2-62). In dieser Form kann bei bekannten Prozesseingangsgrößen der Verlauf der Prozesszustandsgrößen ausgehend von einem bekannten Prozesszustand beschrieben werden.

Tabelle 2-7: Zustandsraummodell – allgemeine Form (oben) und in der Form, die für die mathematische Beschreibung der Methangärung in Biogasanlagen anzuwenden ist (unten)

Allgemeine Form des Zustandsraummodells (kontinuierlich, zeitinvariant):

Gleichung 2-59: $\frac{d}{dt} x(t) = A \cdot x(t) + B \cdot u(t)$

Gleichung 2-60: $y(t) = C \cdot x(t) + D \cdot u(t)$

Zustandsraummodell zur Beschreibung der Methangärung (zeitdiskret, zeitvariant):

Gleichung 2-61: $x(k+1) = A(k) \cdot x(k) + B(k) \cdot u(k) \quad x(k=1) = 0$

Gleichung 2-62: $y(k) = C(k) \cdot x(k) + D(k) \cdot u(k)$

mit: x $n \times 1$ Vektor der Zustandsgrößen (Zustandsvektor)
 A $n \times n$ Systemmatrix

- u $n \times 1$ Vektor der Eingangsgrößen (Steuer- bzw. Eingangsvektor)
 B $n \times n$ Steuermatrix
 y $m \times 1$ Vektor der Ausgangsgrößen (Messvektor)
 C $m \times n$ Beobachtungs- bzw. Koppelmatrix
 (Messgrößen: pH-Wert, CH_4 , CO_2 und H_2S Produktion pro Zeiteinheit)
 D $m \times n$ Durchgangsmatrix ($D_{ij} \neq 0$ gilt für diejenigen Eingangsgrößen, die verzögerungsfrei auf den Ausgang wirken, so dass für das linearisierte Prozessmodell $D=0$ gilt)

$$x = [X_0 \ X_{13} \ X_4 \ K^+ \ S_0 \ S_{13} \ S_4 \ C \ N \ \text{H}_2\text{S}]^T$$

$$u = [X_{0\text{ein}} \ X_{13\text{ein}} \ X_{4\text{ein}} \ K_{\text{ein}}^+ \ S_{0\text{ein}} \ S_{13\text{ein}} \ S_{4\text{ein}} \ C_{\text{ein}} \ N_{\text{ein}} \ \text{H}_2\text{S}_{\text{ein}}]^T$$

$$y = [\text{pH} \ \dot{m}_{\text{CH}_4} \ \dot{m}_{\text{CO}_2} \ \dot{m}_{\text{H}_2\text{S}}]^T$$

$$A = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix}_{x=x^*, u=u^*} \quad B = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial u_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial u_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial u_n} \end{pmatrix}_{x=x^*, u=u^*} \quad C = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial y_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_k}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial y_k}{\partial x_n} \end{pmatrix}_{x=x^*, u=u^*}$$

Die partielle Differentiation von Gleichung 2-41 erfolgt näherungsweise durch die Berechnung der Differenzenquotienten.

2.7.5 Struktureigenschaften des Zustandsraummodells

Für die folgenden Aussagen über die Struktureigenschaften des Zustandsraummodells wird die Linearität als notwendig vorausgesetzt.

Stabilität

Das Zustandsraummodell ist asymptotisch stabil, wenn die Lösung der homogenen

Gleichung $\frac{d}{dt}x = A \cdot x$ bei beliebigen Anfangsbedingungen asymptotisch gegen Null

geht. Diese Bedingung ist für zeitkontinuierliche Systeme erfüllt, wenn alle Eigenwerte der Systemmatrix A negative Realteile besitzen ($\text{Re } \lambda_i(A) < 0$). Zeitdiskrete Systeme sind asymptotisch stabil wenn die Eigenwerte der Systemmatrix betragsmäßig kleiner Eins sind ($|\text{Re } \lambda_i(A)| < 1$) [62].

Beobachtbarkeit

Das System ist (vollständig) beobachtbar, wenn der Anfangszustand x_0 (und damit jeder Zustand $x(t)$) aus den über ein endliches Intervall $t_0 < t < t_1$ bekannten Messwerten y und Eingangsgrößen u eindeutig bestimmt werden kann. Die Bedingung für vollständige Beobachtbarkeit ist erfüllt, wenn die Beobachtbarkeitsmatrix Q_B vollen Rang hat (mathematischer Beweis z.B. in [62]):

$$\text{Rang}(Q_B) = n \quad \text{mit:} \quad Q_B = [C, C \cdot A, C \cdot A^2, \dots, C \cdot A^{n-1}]$$

Steuerbarkeit

Das System ist (vollständig) steuerbar, wenn der Systemzustand x_0 in einem endlichen Intervall $t_0 < t < t_1$ in einen beliebigen Systemzustand $x_1(t)$ mit Hilfe der Eingangsgrößen u überführt werden kann. Die Bedingung für vollständige Steuerbarkeit ist erfüllt, wenn die Steuerbarkeitsmatrix Q_S vollen Rang hat (mathematischer Beweis z.B. in [62]):

$$\text{Rang}(Q_S) = n \quad \text{mit:} \quad Q_S = [B, A \cdot B, A^2 \cdot B, \dots, A^{n-1} \cdot B]$$

Realisierung der gewünschten Struktureigenschaften

Die Realisierung der beschriebenen Struktureigenschaften erfolgt durch KALMAN-Zerlegung des Zustandsraummodells (u.a. in [5], [6]). Durch die Transformationsvorschrift $\tilde{x} = T^{-1} \cdot x$ wird der Zustandsvektor in einen Vektor überführt, der aus 4 Teilvektoren $\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3, \tilde{x}_4$ besteht:

$$\tilde{x} = \begin{bmatrix} \tilde{x}_1^T & \tilde{x}_2^T & \tilde{x}_3^T & \tilde{x}_4^T \end{bmatrix}^T$$

In den Teilvektoren sind folgende Zustandsgrößen enthalten:

\tilde{x}_1 : vollständig steuerbare (S), nicht beobachtbare (\bar{B}) Zustände

\tilde{x}_2 : vollständig steuerbare (S), vollständig beobachtbare (B) Zustände

\tilde{x}_3 : nicht steuerbare (\bar{S}), vollständig beobachtbare (B) Zustände

\tilde{x}_4 : nicht steuerbare (\bar{S}), nicht beobachtbare Zustände (\bar{B})

(B: beobachtbar, \bar{B} : nicht beobachtbar, S: steuerbar, \bar{S} : nicht steuerbar)

In Abbildung 2-18 ist die Struktur des transformierten Zustandsraummodells graphisch dargestellt.

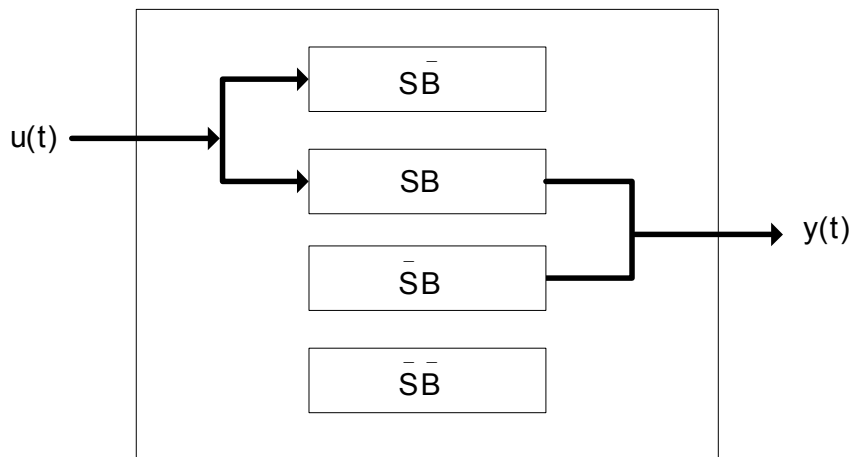


Abbildung 2-18: KALMAN-Zerlegung des Zustandsraummodells

(B: beobachtbar, \bar{B} : nicht beobachtbar, S: steuerbar, \bar{S} : nicht steuerbar)

Das transformierte Zustandsraummodell wird im zeitkontinuierlichen Fall durch Gleichung 2-63 und Gleichung 2-64 beschrieben. Die Gleichungen für den zeitdiskreten Fall ergeben sich analog.

Gleichung 2-63:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \tilde{x}_1(t) \\ \tilde{x}_2(t) \\ \tilde{x}_3(t) \\ \tilde{x}_4(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{A}_{\bar{S}\bar{B}} & \tilde{A}_{12} & \tilde{A}_{13} & \tilde{A}_{14} \\ 0 & \tilde{A}_{SB} & \tilde{A}_{23} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{A}_{\bar{S}B} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{A}_{43} & \tilde{A}_{\bar{S}\bar{B}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{x}_1(t) \\ \tilde{x}_2(t) \\ \tilde{x}_3(t) \\ \tilde{x}_4(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tilde{B}_{\bar{S}\bar{B}}^T \\ \tilde{B}_{SB}^T \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \cdot u(t)$$

Gleichung 2-64:

$$y(t) = \begin{bmatrix} 0 & \tilde{C}_{SB}^T & \tilde{C}_{\bar{S}B}^T & 0 \end{bmatrix}^T \cdot \tilde{x}(t)$$

Die Transformationsvorschriften für die Systemmatrizen A, B und C lauten:

$$\tilde{A} = T \cdot A \cdot T^T \quad \tilde{B} = T \cdot B \quad \tilde{C} = C \cdot T^T$$

mit T: Transformationsmatrix

Da die Zustandsraumdarstellung nicht eindeutig ist, existieren unendlich viele Zustandsraumdarstellungen. Da alle Zustandsvariablen des transformierten und des ursprünglichen Systems ineinander überführt werden können, bleiben alle Systemeigenschaften bei der Transformation unverändert.

2.7.6 Implementierung

Die Implementierung der Algorithmen erfolgt in dieser Arbeit auf der Grundlage des Entwicklungswerkzeuges MATLAB[®]. Eine wesentliche Randbedingung bei der Implementierung besteht in der Schaffung einer übersichtlichen Modellstruktur um schnell und gezielt Veränderungen und Erweiterungen vornehmen zu können. Dafür werden die Systemblöcke des Modells in speziellen Unterprogrammen („functions“) implementiert, die von einem Hauptprogramm aufgerufen werden.

2.8 Prozessidentifikation durch Parameter- und Zustandsschätzung

Die begrenzten Möglichkeiten bei der Anwendung der experimentellen Prozessanalyse auf das Realstoffsystem der Methangärung haben zur Folge, dass die benötigten Parameter zur mathematischen Beschreibung des Prozesses nicht in allgemein nutzbarer Form aus Voruntersuchungen zur Verfügung stehen. Da das Gesamtsystem nicht in Teilsysteme zur gezielten experimentellen Identifikation von Modellparametern zerlegt werden kann, erscheint im Sinne der Zielstellung dieser Arbeit die Adaption von Methoden zur Identifikation des Gesamtsystems als ein erfolgversprechender Lösungsweg.

2.8.1 Prozessmessgrößen im Identifikationsprozess

Für die im Prozessmodell berechneten Zustandsgrößen der Methangärung existieren keine verzögerungsfreien Messmethoden oder sind wie bei den Bakterienkonzentrationen X_0 , X_{13} und X_4 unter praktischen Bedingungen analytisch überhaupt nicht zugänglich. Entsprechend des Stands der Technik einschließlich von kurz- und mittelfristig zu erwartenden Fortschritten können nur die in Tabelle 2-8 enthaltenen Prozessgrößen als Messgrößen für die Anwendung des erweiterten KALMAN-Filters zur Prozessidentifikation herangezogen werden, da diese standardmäßig an Biogasanlagen mit verzögerungsfreien Messmethoden bestimmbar sind.

Prinzipiell erscheint ein weiterer Summenparameter, das Redoxpotenzial, in Bezug auf Informationsdichte und Informationsgehalt auch für eine Berücksichtigung im Identifikationsprozess geeignet ([106], [89]). Allerdings existiert für den Prozess der Methangärung bislang keine theoretisch fundierte Beschreibung des Zusammenhangs zwischen dem Redoxpotenzial und den in dieser Arbeit bilanzierten Prozesszustandsgrößen. Damit ist dieser Parameter nicht in die entwickelte Systemstruktur integrierbar. Erfolg versprechend erscheint vielmehr die Berücksichtigung des Redoxpotenzials als Prozessmessgröße bei der Entwicklung und Erprobung von Strategien zur Prozessregelung, z.B. innerhalb einer dynamisch auf den aktuellen Prozesszustand abgestimmten Sollwertvorgabe durch ein Fuzzy-Regelsystem.

Tabelle 2-8: Messgrößen für die Prozessidentifikation

Messgröße Y_i	Messwert $Y_{i\text{-Mess}}$	Modellwert $Y_{i\text{-Modell}}$
pH	pH_{mess}	pH_{sim}
\dot{V}_{BG}	$\dot{V}_{\text{BG-mess}}$	$\dot{V}_{\text{BG-sim}}$
\dot{m}_{CH_4}	$\dot{V}_{\text{BG-mess}} \cdot \rho_{\text{BG}}(T) \cdot \text{CH}_4(g)_{\text{mess}}$	$\dot{V}_{\text{BG-sim}} \cdot \rho_{\text{BG}}(T) \cdot \text{CH}_4(g)_{\text{sim}}$
\dot{m}_{CO_2}	$\dot{V}_{\text{BG-mess}} \cdot \rho_{\text{BG}}(T) \cdot \text{CO}_2(g)_{\text{mess}}$	$\dot{V}_{\text{BG-sim}} \cdot \rho_{\text{BG}}(T) \cdot \text{CO}_2(g)_{\text{sim}}$
$\dot{m}_{\text{H}_2\text{S}}$	$\dot{V}_{\text{BG-mess}} \cdot \rho_{\text{BG}}(T) \cdot \text{H}_2\text{S}(g)_{\text{mess}}$	$\dot{V}_{\text{BG-sim}} \cdot \rho_{\text{BG}}(T) \cdot \text{H}_2\text{S}(g)_{\text{sim}}$

Bei der Bestimmung der zur Prozessidentifikation genutzten Prozessmessgrößen treten unter praktischen Bedingungen die nachfolgend genannten Restriktionen auf:

1. Der an großtechnischen Anlagen zur Biogaserzeugung bestimmte Volumenstrom entspricht nicht dem aktuell im Fermenter produzierten Volumenstrom, sondern dem Gasverbrauch des Blockheizkraftwerks. Der Gasverbrauch des Blockheizkraftwerks wird in Abhängigkeit vom Füllstand im Gasspeicher geregelt. Sinkt der Füllstand unter einen definierten Grenzwert, wird die Leistung des Blockheizkraftwerks gedrosselt und es kommt zu einem plötzlich auftretenden Sprung in den Messwerten des Biogasvolumenstroms, der nicht in direktem Zusammenhang mit dem aktuellen Prozesszustand steht.
2. Im Gasspeicher von Biogasanlagen werden im Allgemeinen 25 Vol.-% der produzierten Tagesmenge zwischengespeichert [77]. Schwankungen in der Gaszusammensetzung und in der produzierten Gasmenge sollen auf diese Weise ausgeglichen werden. Erfolgt die Gasanalyse hinter dem Gasspeicher, können nur langfristige Veränderungen in der Gaszusammensetzung festgestellt werden.
3. Hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen beeinträchtigen die Funktion von Anlageanteilen, insbesondere die des Blockheizkraftwerkes [76], [77]. Aus diesem Grund werden an Biogasanlagen Verfahren zur Schwefelwasserstoffentfernung eingesetzt. Die Bilanzgleichungen für die Beschreibung der Zustandsgröße Schwefelwasserstoff sind in diesem Fall in Abhängigkeit vom eingesetzten Entschwefelungsverfahren zu erweitern. Eine ausführliche Beschreibung der Verfahren zur Biogasentschwefelung und deren Bilanzierung gibt [76].
4. Die Abtastung / Aufnahme der Messwerte erfolgt zu diskreten Zeitpunkten. Die Abtastintervalle sind auf der Grundlage der eingesetzten Messtechnik in Abhängigkeit von wirtschaftlichen und prozesstechnischen Aspekten festzulegen. Eine tiefergehende Diskussion zur Festlegung geeigneter Abtastintervalle ist ebenfalls in [76] enthalten.

Diese Restriktionen bei der Prozessüberwachung in Biogasanlagen führen zu einer Reduktion des Informationsgehalts der Messwerte. Im Hinblick darauf sind bei der Prozessidentifikation entsprechende Schwerpunkte zu setzen. Die zu erwartenden Unstetigkeiten in den Messwerten des Biogasvolumenstroms sind bei der Entwicklung einer Methodik zur Prozessidentifikation in Biogasanlagen zu berücksichtigen.

2.8.2 Modellparameter im Identifikationsprozess

Von den fünf in Tabelle 2-8 zur Verfügung stehenden Messgrößen sind die 4 Messgrößen \dot{m}_{CH_4} , \dot{m}_{CO_2} , $\dot{m}_{\text{H}_2\text{S}}$ und der pH-Wert voneinander unabhängig, die Messgröße \dot{V}_{BG} ist bereits in den Gasmasseströmen enthalten. Folglich können im Prozess der Parameteridentifikation 4 Modellparameter bestimmt werden.

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.2 getroffenen Aussagen erscheint es zweckmäßig den Stoffübergangskoeffizienten K_{la} ($K_{la} = K_{LaCO_2} = K_{LaNH_3} = K_{LaH_2S}$) und die mikrobiellen Wachstumsraten in der Hydrolyse, Acetogenese und Methanogenese (μ_{01} , μ_{13} , μ_4) im Identifikationsprozess zu berücksichtigen. Diese Parameter besitzen eine zentrale Stellung im Berechnungsalgorithmus und haben den größten Einfluss auf die Qualität der Berechnungsergebnisse.

2.8.3 Mathematische Verfahren zur Prozessidentifikation in Biogasanlagen

In den nachfolgenden Ausführungen werden die mathematischen Verfahren dargestellt, die für die Prozessidentifikation in Biogasanlagen als geeignet erscheinen. Für eine Parameterschätzung mit dem nichtlinearen Prozessmodell sind die Abweichungen zwischen Modell- und Messwerten (Beobachtungsfehler) zu minimieren. Dafür kann die Methode der kleinsten Quadrate angewendet werden.

Für die Parameter- und Zustandsschätzung mit dem Zustandsraummodell stehen leistungsfähigere Methoden zur Parameter- und Zustandsschätzung zur Verfügung. Durch die rekursive Struktur der Algorithmen ist die Filtertechnik besonders für Anwendungsfälle mit verzögerungsfreien Datenerfassungssystemen geeignet. Das Optimalfilter für nichtlineare Systeme bei fehlerbehafteten Messdaten, Unsicherheiten in der Systembeschreibungen und unbekannten Störgrößen ist das erweiterte KALMAN-Filter, in dessen Struktur die Varianz des Vorhersagefehlers minimiert wird (minimum variance estimator).

Die Grundlage für die Anwendung des erweiterten KALMAN-Filters ist die Linearisierung des Prozessmodells durch eine TAYLOR-Reihenentwicklung erster Ordnung um den aktuellen Arbeitspunkt. Unter praktischen Bedingungen können erhebliche Nichtlinearitäten im Verlauf der Messgröße Biogasvolumenstrom auftreten, die zu Linearisierungsfehlern führen, die die Anwendbarkeit des erweiterten KALMAN-Filters zur Prozessidentifikation in Biogasanlagen einschränken. Ansätze höherer Ordnung, die diesen Fehler minimieren, stehen u.a. in Form des „iterativen erweiterten KALMAN-Filters“, des „erweiterten KALMAN-Filters 2. Ordnung“, des „sum-based KALMAN-Filters“ und des „grid-based KALMAN-Filters“ zur Verfügung [93]. Der entscheidende Nachteil bei der Anwendung dieser Werkzeuge besteht in einer deutlichen Erhöhung der Komplexität des Gesamtsystems, welche wiederum zu numerischen Instabilitäten im Berechnungsprozess führen kann.

Die im Identifikationsprozess mit dem erweiterten KALMAN-Filter berücksichtigten Kovarianzen und Korrelationen der Rauschprozesse sind im Falle der Methangärung unbekannt. Da die Rauschprozesse als Konstanten in den Berechnungsprozess eingehen, führt in vielen Fällen auch eine Definition auf Basis von a priori Kenntnissen zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Resultiert diese Vorgehensweise in unbefriedigenden Ergebnissen, besteht eine alternative Möglichkeit im Einsatz des H_∞ Filters, in dessen gleichfalls rekursiven Algorithmus die stochastischen Eigenschaften der Rauschprozesse keine Berücksichtigung finden [93]. Im Unterschied zum erweiterten KALMAN-Filter führt eine im H_∞ - Filter Algorithmus berücksichtigte Kostenfunktion auf die Minimierung des größtmöglichen Schätzfehlers (minimax estimator). Die Leistungsfähigkeit des H_∞ -Filters steht damit in einem direkten Zusammenhang zur Wahl

der Gewichtungsfaktoren. Die Festlegung erfolgt auf Grundlage von a-priori Kenntnissen des Systems. Der Entwurfs- und Adaptionsprozess des H_∞ -Filters ist dadurch im Vergleich zum KALMAN-Filter mit einem höheren Aufwand verbunden. Aufgrund dessen wird unter Berücksichtigung der zentralen Zielstellung dieser Arbeit, dass eine Systemlösung schnell und einfach an unterschiedliche praktische Randbedingungen adaptierbar sein muss, in dieser Arbeit von einem Einsatz des H_∞ -Filters abgesehen.

In den nachfolgenden Darstellungen werden die Algorithmen der Methode der kleinsten Quadrate und des erweiterten KALMAN-Filters beschrieben. Diese gelten für zeitdiskrete Systeme, die in dieser Arbeit relevant sind. Die Implementierung erfolgt ebenfalls unter Nutzung des Entwicklungswerkzeuges MATLAB[®].

2.8.4 Methode der kleinsten Quadrate (MKQ) zur Parameterschätzung

Die MKQ ist das mathematische Standardverfahren zur Ausgleichsrechnung. Die Parameteridentifikation erfolgt durch die Minimierung der quadratischen Abweichung zwischen den Mess- und Modellwerten [46], [47]. Dementsprechend ergibt sich die folgende, durch Variation der Modellparameter zu minimierende Zielfunktion:

Gleichung 2-65:
$$\min_{\vec{z}} \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n f_i(\vec{x})^2 = \min_{\vec{z}} \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\vec{Y}_{i-\text{Modell}} - \vec{Y}_{i-\text{Mess}} \right)^2$$

Ein für die Lösung dieses nichtlinearen Minimierungsproblems geeigneter Algorithmus ist der LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus [84], der auch bei schlecht konditionierten Startbedingungen mit einer hohen Wahrscheinlichkeit konvergiert [97].

2.8.5 Das erweiterte KALMAN-Filter zur Prozesszustands- und Parameterschätzung

Die theoretischen Grundlagen der KALMAN-Filtertechnik und die Implementierung in das Entwicklungswerkzeug MATLAB[®] sind ausführlich in der Fachliteratur beschrieben (u.a. in [5], [6], [18], [25], [32], [34], [35], [36], [37], [43], [49], [62], [86], [88]). Anwendungen auf biotechnologische Prozesse sind u.a. in [7], [78], [99], [102] enthalten. Der schematische Ablauf der Prozesszustandsschätzung auf Basis der Prozessausgangsgrößen mit dem KALMAN-Filter ist in Abbildung 2-19 für zeitdiskrete Systeme dargestellt. Die zugehörigen Systemgleichungen enthält Tabelle 2-10.

Die Berücksichtigung stochastischer Störungen erfolgt durch Einführung der Vektoren w (stochastische Systemstörungen) und v (stochastische Messunsicherheiten), die in der Struktur des Zustandsraummodells entsprechend Tabelle 2-9 sowie in den Systemgleichungen des KALMAN-Filters (Tabelle 2-10) berücksichtigt werden.

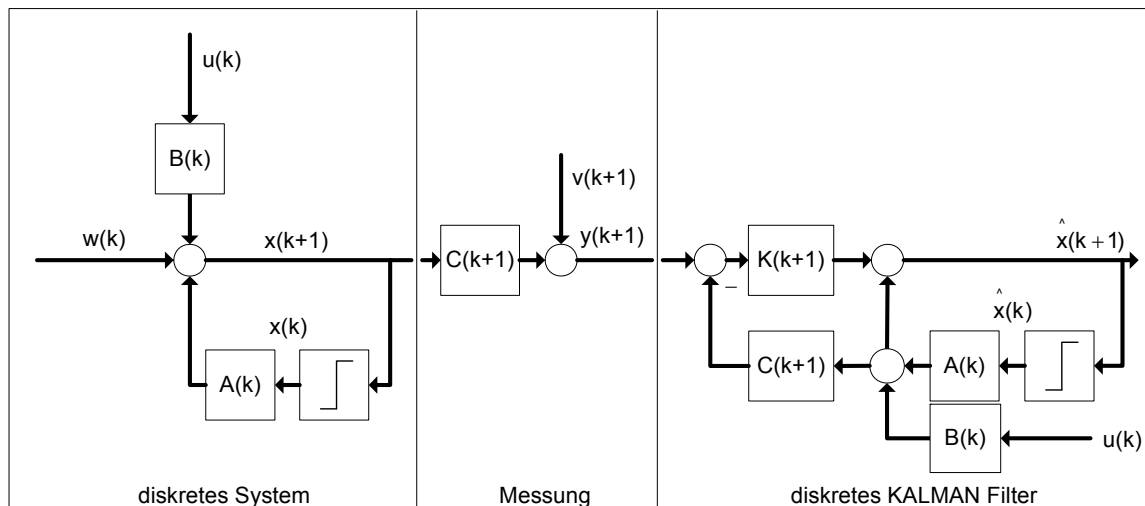


Abbildung 2-19: Ablauf der Prozessidentifikation mit dem KALMAN-Filter für zeitdiskrete Systeme

Tabelle 2-9: Linearisiertes Prozessmodell in Zustandsraumdarstellung für den zeitdiskreten, zeitvarianten Fall unter Berücksichtigung stochastischer Störungen

zeitdiskretes Zustandsraummodell (zeitvariant):

Gleichung 2-66: $x(k+1) = A(k) \cdot x(k) + B(k) \cdot u(k) + w(k)$

Gleichung 2-67: $y(k) = C(k) \cdot x(k) + v(k)$

Tabelle 2-10: Systemgleichungen des erweiterten KALMAN-Filters für zeitdiskrete Systeme

Zeitdiskretes, erweitertes KALMAN-Filter:

Auf der Grundlage der Schätzung für den Zeittakt k werden 2 Berechnungsschritte ausgeführt:

1. Schritt: Extrapolation des Prozesszustands (*time update*)

$$\hat{x}^-(k+1) = A(k) \cdot \hat{x}(k) + B(k) \cdot u(k)$$

$$P^-(k+1) = A(k) \cdot P^+(k) \cdot A^T(k) + B(k) \cdot Q(k) \cdot B^T(k)$$

2. Schritt: Messwertkorrektur (*measurement update*)

$$K(k+1) = P^-(k+1) \cdot C^T(k) \cdot [C(k) \cdot P^-(k+1) \cdot C^T(k) + R(k)]^{-1}$$

$$\hat{x}^+(k+1) = \hat{x}^-(k+1) + K(k+1) \cdot [y(k) - C(k) \cdot \hat{x}^-(k+1)]$$

$$P^+(k+1) = [I - K(k+1) \cdot C(k)] \cdot P^-(k+1)$$

Anschließend erfolgt der Übergang zum nächsten Zeitschritt

Anfangswerte: $\hat{x}(0) = 0, P(0) = P_0$

mit: K: Verstärkungsmatrix (KALMAN-Matrix)
 P: Kovarianzmatrix des Schätzfehlers
 I: Einheitsmatrix
 R: Kovarianzmatrix des Messrauschens (positiv definit)
 Q: Kovarianzmatrix des Prozessrauschens (positiv semidefinit)

Die Kovarianzmatrix des Schätzfehlers $P^+(k+1)$ muss für einen numerisch stabilen Berechnungsprozess positive Definitheit besitzen. Diese Eigenschaft kann durch die Differenzbildung zweier positiv definiter Matrizen durch den Einfluss von Rechenungenauigkeiten verloren gehen. Aus diesem Grund ist es u.U. von Vorteil, die Kovarianzmatrix des Schätzfehlers mit dem folgenden, mathematisch äquivalenten Ausdruck zu berechnen:

$$P^+(k+1) = [I - K(k+1) \cdot C(k)] \cdot P^-(k+1) \cdot [I - K(k+1) \cdot C(k)]^T + K(k+1) \cdot R(k) \cdot K(k+1)^T$$

Diese Form wird auch als das stabilisierte KALMAN-Filter bezeichnet [88].

Für die Identifikation von unbekannten Modellparametern sind für diese Zustandsgleichungen einzuführen, d.h. der Zustandsvektor wird um die Komponenten des Parametervektors Θ erweitert und die Systemmatrizen werden um die entsprechenden partiellen Ableitungen ergänzt (Tabelle 2-11):

Tabelle 2-11: Zeitdiskretes linearisiertes Prozessmodell mit dem um den Parametervektor erweiterten Zustandsvektor

Zeitdiskretes Zustandsraummodell mit Schätzparametervektor:

Gleichung 2-68:
$$\begin{bmatrix} x(k+1) \\ \Theta(k+1) \end{bmatrix} = A(k, \Theta(k)) \cdot \begin{bmatrix} x(k) \\ \Theta(k) \end{bmatrix} + B(k, \Theta(k)) \cdot \begin{bmatrix} u(k) \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} w(k) \\ w_{\Theta}(k) \end{bmatrix}$$

Gleichung 2-69:
$$y(k) = C(k, \Theta(k)) \cdot x(k) + v(k)$$

Die Anwendung der KALMAN-Filtertechnik auf das erweiterte lineare System (Gleichung 2-68 und Gleichung 2-69) führt auf ein gekoppeltes Zustands- und Parameterschätzproblem.

3 Experimentelle Untersuchungen zur Verifizierung der Systemlösung

3.1 Methodische Vorgehensweise

Die Verifizierung der Systemlösung erfolgt durch experimentelle Untersuchungen am Realstoffsystm der Methangärung und beinhaltet die folgenden Schwerpunkte:

1. Verifizierung der prinzipiellen Eignung und Anwendbarkeit der Systemlösung für die Zustandsbeobachtung an Biogasanlagen.
2. Verifizierung der Anwendbarkeit der Systemlösung unter praktischen Bedingungen in Kombination mit einem Gasspeicher und einem Entschwefelungsverfahren.
3. Verifizierung der Anwendbarkeit der entwickelten Systemstruktur zur Berechnung der Eingangsgrößen

Auf der Grundlage dieser Zielstellungen wurde das Versuchsprogramm wie folgt festgelegt:

Versuchsreihe 1:

Durchführung von experimentellen Untersuchungen an einer Biogaspilotanlage ohne Einrichtungen zur Gasspeicherung und Entschwefelung zum Nachweis der prinzipiellen Anwendbarkeit der Systemlösung.

Versuchsreihe 2:

Durchführung von experimentellen Untersuchungen an einer Biogasanlage im technischen Maßstab mit Einrichtungen zur Gasspeicherung und Entschwefelung zum Nachweis der Anwendbarkeit der Systemlösung unter Praxisbedingungen.

In beiden Versuchsreihen werden die Prozesszustandsgrößen, die Prozesseingangsgrößen und die Prozessausgangsgrößen (Prozessmessgrößen) mit der Systemlösung berechnet und den gemessenen Werten gegenübergestellt. Die Zuordnung der im Prozessmodell enthaltenen Zustandsgrößen zu den entsprechenden Messgrößen ist in Tabelle 3-1 dargestellt. Die Parameter- und Zustandsschätzung erfolgt mit den in Tabelle 2-8 dargestellten Messgrößen.

Tabelle 3-1: Zuordnung der Zustandsgrößen zu den Messgrößen

	Zustandsgröße	Messgröße
Zustandsgrößen im Fermenter		
Bakterienkonzentrationen	X_0, X_{13}, X_4	–*
Ausgleichsionenkonzentration	K^+	–**
Konzentration organischer Säuren	S_{13} und S_4	Essigsäureäquivalent
Konzentration des Karbonatpuffers	C	TIC (total inorganic carbon)
Stickstoffkonzentration	N	Gesamtstickstoff
Sulfidkonzentration	H_2S	gelöstes Sulfid
Trockensubstanzgehalt	–	TS
organischer Trockensubstanzgehalt	S_0	oTS
Prozesseingangsgrößen im Zulauf (Zustandsgrößen im Zulauf)		
Bakterienkonzentrationen	$X_{0\text{ein}}, X_{13\text{ein}}, X_{4\text{ein}}$	–*
Ausgleichsionenkonzentration	K^+	–**
Konzentration organischer Säuren	$S_{13,\text{ein}}$ und $S_{4,\text{ein}}$	Essigsäureäquivalent
Konzentration des Karbonatpuffers	C_{ein}	TIC (total inorganic carbon)
Stickstoffkonzentration	N_{ein}	Gesamtstickstoff
Sulfidkonzentration	$H_{2S\text{ein}}$	gelöstes Sulfid
Trockensubstanzgehalt	–	TS
organischer Trockensubstanzgehalt	$S_{0,\text{ein}}$	oTS
pH-Wert	pH_{ein}	pH-Wert
Prozessausgangsgrößen / Prozessmessgrößen		
Methankonzentration	CH_4	CH_4
Kohlenstoffdioxidkonzentration	CO_2	CO_2
Schwefelwasserstoffkonzentration	H_2S	H_2S
Ammoniakkonzentration	NH_3	–***
Biogasvolumenstrom	\dot{V}_{BG}	\dot{V}_{BG}
pH-Wert	pH	pH
* Die Bakterienkonzentrationen der einzelnen Stufen im anaeroben Abbau sind mit praxisgerechten Methoden analytisch nicht bestimmbar.		
** Die Ausgleichsionenkonzentration ist eine theoretisch notwendige Größe bei der Berechnung des pH-Werts auf der Grundlage einer vereinfachten Ionenbilanz zur Einhaltung der Neutralitätsbedingung (vgl. Kapitel 2.5.1). Die Berechnung ist mit Gleichung 2-41 auf Basis der Zustandsgrößen und des pH-Werts möglich.		
*** Für die Bestimmung von NH_3 im Biogas stehen keine unter Praxisbedingungen zuverlässigen Messmethoden zur Verfügung, so dass eine analytische Bestimmung im verifizierenden Experiment nicht erfolgte		

Die prinzipielle Vorgehensweise bei der analytischen Bestimmung der Zustandsgrößen der Flüssigphase im Fermenter und im Zulauf sowie der Prozessmessgröße pH-Wert ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

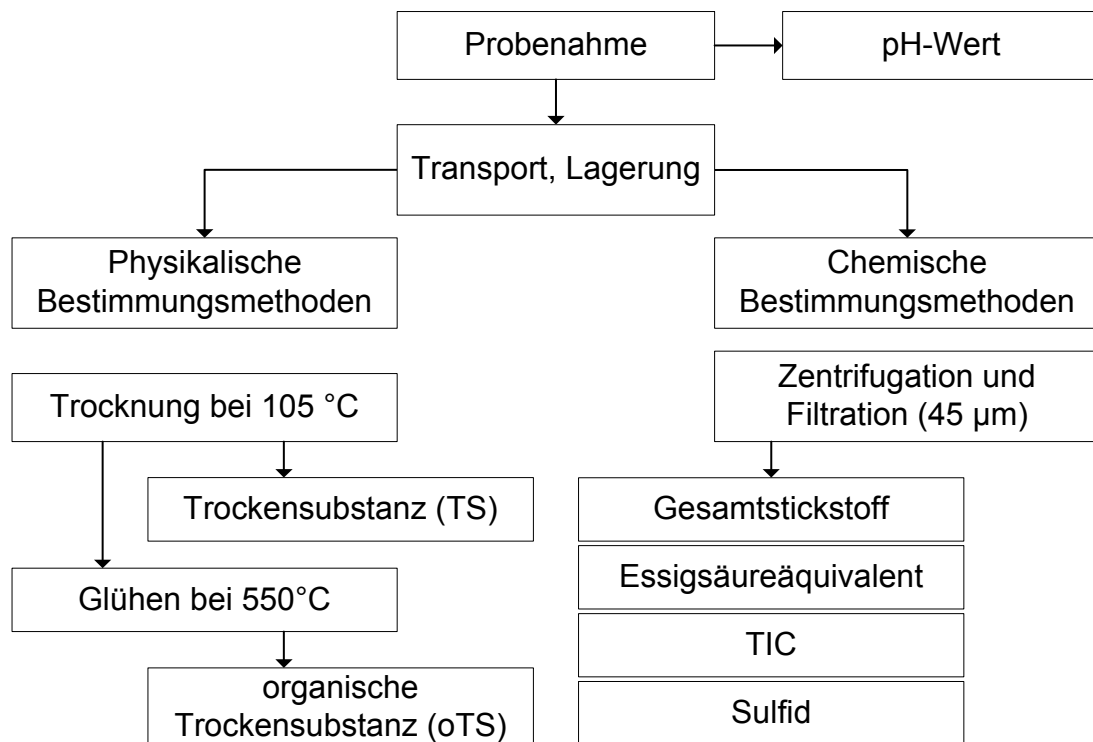


Abbildung 3-1: Prinzipielle Vorgehensweise bei der analytischen Bestimmung der Zustandsgrößen der Flüssigphase [17]

Die analytischen Bestimmungsmethoden für die Zustandsgrößen in der Flüssigphase sind in Tabelle 3-2 enthalten:

Tabelle 3-2: Analytische Bestimmungsmethoden für die Zustandsgrößen in der Flüssigphase

Messgröße	Bestimmungsmethode
pH-Wert	pH-Meter
Trockensubstanzgehalt	Trockenschrank, 105 °C, Trocknung bis zur Gewichtskonstanz
organischer Trockensubstanzgehalt	Muffelofen, 550 °C, Glühen bis zur Gewichtskonstanz
Gesamtstickstoff	Küvettest LCK 338 Hersteller Fa. Hach Lange
Essigsäureäquivalent	Küvettest LCK 365 Hersteller Fa. Hach Lange
TIC	Küvettest LCK 381 Hersteller Fa. Hach Lange
Sulfid	Küvettest LCK 653 Hersteller Fa. Hach Lange

Die Gasanalysen wurden mit dem mobilen Messgerät „VISIT 03“ der Fa. Messtechnik Eheim GmbH durchgeführt. Das Gerät analysiert die Biogasbestandteile Methan, Kohlendioxid, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff in den folgenden Konzentrationsbereichen:

CH₄ 0-100 Vol.-%
CO₂ 0-100 Vol.-%
O₂ 0-25 Vol.-%
H₂S 0-5000 ppm

Der relative Sensorfehler beträgt ± 2 %. Das Gasanalysegerät wurde mit Prüfgasen der folgenden Zusammensetzung kalibriert und justiert:

H₂S in N₂: 1984 ppm

CO₂ (34,9 %) und CH₄ (59,9 %) in O₂ (5,2 %)

Der relative Prüfgasfehler beträgt ± 2 %, so dass der relative Messfehler im ungünstigsten Fall ± 4 % beträgt. Die Gerätesensoren verfügen über Druck-, Temperatur- und Alterskompensation, so dass ein Vergleich von Messwerten aus verschiedenen Versuchsreihen möglich ist.

3.2 Fehlerquellen bei den experimentellen Untersuchungen

Bei der Auswahl der analytischen Bestimmungsmethoden wurde unter Beachtung der Zielstellung dieser Arbeit bewusst auf Verfahren zurückgegriffen, mit denen die Messwerte kostengünstig und zeitnah bestimmt werden können. Die im Verlauf der experimentellen Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen zeigen, dass die Hauptfehlerquellen bei der Analyse von Fermentationsmedien in Biogasanlagen nicht bei den Bestimmungsmethoden selbst, sondern im Bereich der Probenahme, dem Probenransport, der Probenlagerung und der Probenaufbereitung liegen. Unter praktischen Bedingungen ist es für die in dieser Arbeit diskutierten Untersuchungen nicht möglich, Analysesystemen für Fermentationsmedien Proben in dem Zustand zuzuführen, der den Verhältnissen im Fermenter entspricht. Da es sich hierbei um eine fachlich eigenständige, generelle Problematik bei der analytischen Charakterisierung von Fermentationsmedien handelt, kann eine weitere Untersuchung nicht Bestandteil dieser Arbeit sein. Der Erkennung dieser Problematik wurde bei der experimentellen Verifizierung des Prozessmodells insofern Rechnung getragen, dass durch Standardisierung der Arbeitsabläufe bei der Versuchsdurchführung zwar keine Fehlerquellen ausgeschlossen, aber in ihrer Auswirkung auf die Messergebnisse vergleichmäßig gemacht werden konnten. Die Vorgehensweise für eine standardisierte Bestimmung der in Tabelle 3-1 enthaltenen Messgrößen ist ausführlich in [17] beschrieben.

Die Bestimmung der Zustandsgrößen der Flüssigphase TIC, Sulfid, Gesamtstickstoff und flüchtige organische Säuren verlangt eine Abtrennung der in der Probe enthaltenen Feststoffe, deren Partikel größer als 45 μm sind (Abbildung 3-1). Diese standardmäßige Vorgehensweise bei der Probenaufbereitung von Substraten und Fermentationsmedien führt dazu, dass alle im Feststoff befindlichen bzw. an Feststoff-

partikeln anhaftenden Anteile der Komponenten analytisch nicht erfasst werden. Dieser durch die Probenaufbereitung verursachte Fehler führt zu einer systematischen Verminderung der analytisch bestimmten Werte. In der Fachliteratur sind gegenwärtig keine Daten in Bezug auf die Größenordnung dieses Messfehlers verfügbar.

Des Weiteren treten bei Probenahmen aus Fermentern zur Biogaserzeugung durch die plötzliche Reduktion des statischen Drucks und den Abbau von Flüssigphasenübersättigungen zwangsläufig unvermeidbaren Entgasungsreaktionen auf, die ebenfalls zu einer systematischen Verminderung der analytisch bestimmten Messwerte führen (vgl. Kapitel 2.4.3).

Fehlerquellen, die durch Ort und Zeitpunkt der Probenahme sowie durch Proben-transport und Probenlagerung entstehen, sind in ihren Auswirkungen von den jeweils speziellen Randbedingungen abhängig. Für eine Quantifizierung dieses zufälligen Fehlers sind umfangreiche Analysen unter praxisgerechten Bedingungen notwendig, die Ziel und Umfang dieser Arbeit übersteigen würden.

Aus diesen Überlegungen ist zu schlußfolgern, dass die Größenordnung des Messfehlers bei der Bestimmung von Flüssigphasenkonzentrationen unbekannt ist. Aufgrund der Fehlerquellen mit systematischem Charakter ist zu vermuten, dass sich bei der Nachrechnung der Versuchsergebnisse verhältnismäßig konstante Abweichungen zwischen Mess- und Modellwerten einstellen und die berechneten Werte größer als die analytisch bestimmten Werte sind.

Trotz des hohen Fehlerpotenzials in der Größenordnung der Messwerte können die gewonnenen Daten zur Verifizierung der Systemlösung genutzt werden. Die Anwendung der in [17] entwickelten Standardisierung der Versuchsdurchführung bewirkt, dass die relative Lage der Messwerte zueinander und damit die zeitlichen Verläufe als plausibel angenommen werden können.

3.3 Versuchsreihe 1

Die experimentellen Untersuchungen im Rahmen der Versuchsreihe 1 erfolgten am Realstoffsystem an einer Biogasanlage im Pilotmaßstab in einem Untersuchungszeitraum von 5 Tagen.

3.3.1 Anlagenbeschreibung

Die Anlage erfüllt die in Kapitel 1.3 genannten Voraussetzungen. Der an der Anlage überwachte Fermenter weist ein Volumen von 5 m³ auf. Einrichtungen zur Entschwefelung und zur Gasspeicherung sind nicht installiert, so dass die Messwerte der Gasphase dem aktuellen Prozesszustand direkt zugeordnet werden können. Das Substrat wurde dem überwachten Fermenter im Versuchszeitraum viermal täglich aus einer Hydrolysestufe zugeführt und setzte sich aus Klärschlamm, Maissilage und Brauchwasser zusammen. Eine genaue Beschreibung der Biogaspilotanlage, an der die experimentellen Untersuchungen zur Verifizierung des Prozessmodells durchgeführt worden sind, ist in [17] enthalten. Nachfolgend werden nur die für die Simulation

maßgebenden Anlagenparameter aufgeführt. Eine Übersicht über die in den Berechnungsprozess eingehenden Anlagenparameter enthält Tabelle 3-3.

Tabelle 3-3: Anlagen- und Prozessparameter der Biogasanlage (Versuchsreihe 1)

Anlagenparameter	Messtag				
	1	2	3	4	5
Temperatur [°C]	38	38	38	38	38
Substratzufuhr [l/d]	360	180			
spezifischer Durchsatz D [d ⁻¹]	0,08	0,04			
Verweilzeit [d]	12,5	25			
Zellmasseaustrag (1-α) [-]	0,99 (α=0,01, keine festen Einbauten)				
Überdruck im Fermenter (Gasphase) [Pa]	100				
Fermentervolumen [m³]	5				
Flüssigphasenvolumen [m³]	4,5				

3.3.2 Versuchsziel und Versuchsdurchführung

Der Versuchszeitraum betrug 5 Tage. Der überwachte Fermenter der Biogaspiilotanlage wurde kontinuierlich beschickt. Aus diesem Grund war das Entscheidungskriterium für die Auswahl des Untersuchungsrahmens zur Verifizierung des Prozessmodells nicht der Versuchsumfang, sondern vielmehr die Dynamik des Prozessverlaufs. Am ersten Versuchstag erfolgte eine Verdopplung des Substrateintrags in den überwachten Fermenter von 180 l/d auf 360 l/d (Tabelle 3-3). Im weiteren Verlauf wurde die Beschickungsmenge wieder auf den Ursprungswert zurückgesetzt. In der Folge zeigen die in Abbildung 3-2 dargestellten Verläufe der Prozessmessgrößen im Untersuchungszeitraum eine für Biogasanlagen stark ausgeprägte Dynamik. Eine erfolgreiche Nachrechnung stellt im Hinblick auf die bei der Entwicklung der Modellstruktur getroffenen Vereinfachungen eine Herausforderung dar. Werden die zugehörigen Zustandsgrößen mit einer den Vergleichsdaten entsprechenden Genauigkeit berechnet, würde dies die prinzipielle Eignung des Prozessmodells zur mathematischen Beschreibung anaerober Abbauvorgänge in Biogasanlagen bestätigen.

3.3.3 Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung der Prozesseingangsgrößen im Versuchszeitraum enthält Tabelle 3-4, die gemessenen Zustandsgrößen der Flüssigphase enthält Tabelle 3-5.

Tabelle 3-4: Analytisch bestimmte Prozesseingangsgrößen (Versuchsreihe 1)

Zustandsgröße des Substrats im Zu- lauf	Messtag				
	1***	2	3	4	5
$S_{0\text{ein}}$: oTS [mg/l]	94737	92570	97042	98459	90878
$S_{13\text{ein}}$: $\frac{1}{2}$ FOS* [mg/l]	6488	7650	6400	6800	5200
$S_{4\text{ein}}$: $\frac{1}{2}$ FOS* [mg/l]	3244	3825	3200	3400	2600
K_{ein}^+ : $f(\text{pH}_{\text{ein}})$ [mg/l]	entsprechend ****				
C_{ein} : TIC [mg/l]	74	61	175	38	22,7
N_{ein} : N_{ges} [mg/l]	991	1017,5	895	1165	885
H_2S_{ein} : $f(H_2S_{\text{aq}})^{**}$ [mg/l]	0,0283	0	0,018	0,012	0,083
pH_{ein} [-]	4,06	3,89	3,98	4,04	4,32
* Die analytisch bestimmte Säurekonzentration entspricht dem Essigsäureäquivalent. Für die Simulation wurde angenommen, dass 50% des Messwerts als Essigsäure, 50% als längerkettige organische Säuren in der Probe vorlagen.					
** Die Methode zur Bestimmung der Prozesseingangsgröße H_2S_{ein} erfasst lediglich die undissoziierte gelöste Stoffmenge H_2S_{aq} , so dass zur Ermittlung der Gesamtkonzentration eine Korrektur über das Massenwirkungsgesetz erfolgen muss. Die Tabelle enthält die Messdaten für H_2S_{aq} .					
*** Die Zulaufkonzentrationen am Messtag 1 konnten nicht bestimmt werden. Für die Simulation wurde an diesem Tag der Mittelwert im Messintervall eingesetzt.					
**** Die Ausgleichsionenkonzentration ist eine theoretisch notwendige Größe zur Berechnung des pH-Werts aus der Ionenbilanz zur Einhaltung der Neutralitätsbedingung (vgl. Kapitel 2.5.1). Die Berechnung ist mit Gleichung 2-41 auf Basis der gemessenen Zustandsgrößen und des pH-Werts im Zulauf möglich.					

Tabelle 3-5: Analytisch bestimmte Zustandsgrößen der Flüssigphase im Simulationszeitraum (Versuchsreihe 1)

Zustandsgröße im Fermenter	Messtag				
	1	2	3	4	5
S_0 : oTS [mg/l]	36674	26582	28263	26374	25995
S_{13} : $\frac{1}{2}$ FOS* [mg/l]	205,25	435	707,5	772,5	987,5
S_4 : $\frac{1}{2}$ FOS* [mg/l]	205,25	435	707,5	772,5	987,5
K^+ : $f(\text{pH})$ [mg/l]	entsprechend ***				
C : TIC [mg/l]	753	672	578	558	444
N : N_{ges} [mg/l]	532,5	617,5	657	540	540
H_2S : $f(H_2S_{\text{aq}})^{**}$ [mg/l]	0,24	0,23	0,214	0,347	0,301
pH [-]	7,26	7,15	7,09	7,1	6,89
* Die analytisch bestimmte Säurekonzentration entspricht dem Essigsäureäquivalent. Für die Simulation wurde angenommen, dass 50% des Messwerts als Essigsäure, 50% als längerkettige organische Säuren in der Probe vorlagen.					
** Die Methode zur Bestimmung der Zustandsgröße H_2S erfasst lediglich die undissoziierte gelöste Stoffmenge H_2S_{aq} , so dass zur Ermittlung der Gesamtsulfidkonzentration eine Umrechnung über das Massenwirkungsgesetz erfolgen muss. Die Tabelle enthält die Messdaten für H_2S_{aq} .					
*** Die Ausgleichsionenkonzentration ist eine theoretisch notwendige Größe zur Berechnung des pH-Werts aus der Ionenbilanz zur Einhaltung der Neutralitätsbedingung (vgl. Kapitel 2.5.1). Die Berechnung ist mit Gleichung 2-41 auf Basis der gemessenen Zustandsgrößen und des pH-Werts möglich.					

Die im Versuchszeitraum gemessene Gasphasenzusammensetzung ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Für eine hohe Informationsdichte wurden die Gaskonzentrationen in Abständen von 2 Minuten bestimmt. Dies ergibt 2800 Datensätze im Analysenzeitraum und stellt die maximale Auflösung der mit dem Prozessmodell zu berechnenden Verläufe dar.

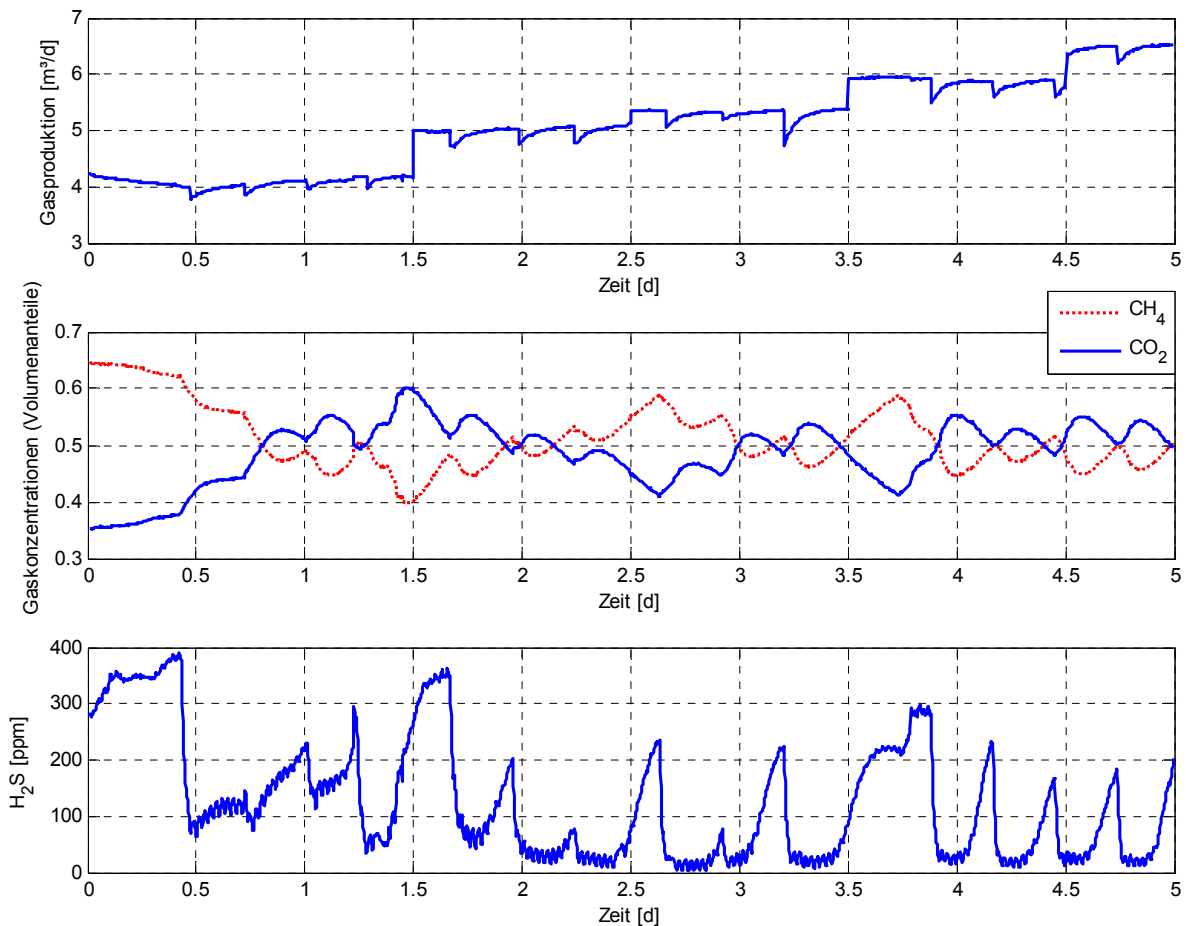


Abbildung 3-2: Messwerte für die Gasproduktion (oben) und die Gaszusammensetzung (mitte und unten) im Versuchszeitraum (Versuchsreihe 1)

3.4 Versuchsreihe 2

Die experimentellen Untersuchungen im Rahmen der Versuchsreihe 2 erfolgten am Realstoffsystem an einer Biogasanlage im technischen Maßstab in einem Untersuchungszeitraum von 3 Tagen.

3.4.1 Anlagenbeschreibung

Versuchsreihe 2 wurde unter Praxisbedingungen an einer landwirtschaftlichen Biogasanlage mit 1800 m³ Reaktorvolumen durchgeführt, wovon 200 m³ zur internen Zwischenspeicherung von Biogas genutzt wurden. Das Substrat der Anlage setzte sich aus 95 Vol.-% Rindergülle, 5 Vol.-% nachwachsenden Rohstoffen einschließlich eines geringen Anteils an Futterreststoffen zusammen. Die hydraulische Verweilzeit des Substrats im Fermenter betrug 22,5 Tage. Eine genaue Beschreibung der Biogasanlage ist in [17] enthalten. Nachfolgend werden nur die für die Simulation maßgebenden Anlagenparameter aufgeführt. Eine Übersicht über die in den Berechnungsprozess eingehenden Anlagenparameter enthält Tabelle 3-6.

Tabelle 3-6: Anlagen- und Prozessparameter der Biogasanlage (Versuchsreihe 2)

Anlagenparameter	Messtag		
	1	2	3
Temperatur [°C]	38	38	38
Substratzufuhr [m ³ /d]	71		
spezifischer Durchsatz D [d ⁻¹]	0,044		
Verweilzeit [d]	22,5		
Zellmasseausstrag (1- α) [-]	0,99 ($\alpha=0,01$, keine festen Einbauten)		
Überdruck im Fermenter (Gasphase) [Pa]	< 500		
Fermentervolumen [m ³]	1800		
Flüssigphasenvolumen [m ³]	1600		
Gasspeichervolumen [m ³]	200		
Entschwefelung	biologische Luftentschwefelung und Eisenent- schwefelung im Fermenter		

3.4.2 Versuchsziel und Versuchsdurchführung

Der Versuchszeitraum betrug 3 Tage. Der überwachte Fermenter der Biogaspilotanlage wurde kontinuierlich beschickt. Das Entscheidungskriterium für die Auswahl des Untersuchungsrahmens war der Verlauf der Prozessmessgrößen. Die durch die Gasspeicherung auftretende Vergleichmäßigung der Biogasqualität führt zu den in Abbildung 3-4 (oben) dargestellten, konstanten Verläufen in der Biogaszusammensetzung. Des Weiteren wurde im Analysezeitraum der in Abbildung 3-4 (mitte) dargestellte Sprung im Verlauf der Prozessmessgröße Biogasvolumenstrom registriert.

Im Rahmen der Leistungssteuerung des BHKW erfolgte eine Reduktion des Biogasverbrauchs von 1800 m³/d auf 1500 m³/d. Da der im Fermenter freigesetzte Biogasvolumenstrom messtechnisch im Allgemeinen nicht erfasst wird, steht an Biogasanlagen im technischen Maßstab nur diese Messgröße für den Biogasvolumenstrom zur Verfügung. Eine sowohl qualitativ als auch quantitativ richtige Nachrechnung der analytisch bestimmten Zustände im Fermenter auf der Grundlage der fehlerbehafteten Messdaten würde die prinzipielle Eignung der Systemlösung für die Prozessidentifikation unter praktischen Bedingungen bestätigen.

Zur Reduktion des Schwefelwasserstoffgehalts im Biogas wurden im Analysezeitraum die Luft- und Eisenentschwefelung eingesetzt. Die Zugabe von Eisenionen erfolgte in Form von Eisenchloridlösung (8,7 % Eisenanteil) direkt in die Flüssigphase des Fermenters und führt dort zu einer chemischen Fixierung von Sulfid entsprechend Reaktion (3) in Abbildung 2-6. Durch die Luftentschwefelung wird die Gasphasenkonzentration des H₂S verringert. Der Verlauf der gemessenen Restsauerstoffkonzentration im Biogas ist in Abbildung 3-4 (unten) dargestellt. Der dem Gasraum des Fermenters zugeführte Luftvolumenstrom betrug 3,9 m³/h. Eine ausführliche Beschreibung der Verfahren zur Biogaseschwefelung enthält [76].

3.4.3 Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung der Prozesseingangsgrößen im Versuchszeitraum enthält Tabelle 3-7, die gemessenen Zustandsgrößen der Flüssigphase enthält Tabelle 3-8.

Tabelle 3-7: Analytisch bestimmte Prozesseingangsgrößen (Versuchsreihe 2)

Zustandsgröße des Substrats im Zu- lauf	Messtag		
	1	2	3
S _{0ein} : oTS [mg/l]	82181	82050	81821
S _{13ein} : ½ FOS* [mg/l]	3490	3900	4015
S _{4ein} : ½ FOS* [mg/l]	3490	3900	4015
K _{ein} ⁺ : f(pH _{ein}) [mg/l]	entsprechend ***		
C _{ein} : TIC [mg/l]	1180	1620	1230
N _{ein} : N _{ges} [mg/l]	1745	2050	2610
H ₂ S _{ein} : f(H ₂ S _{aq})** [mg/l]	0,0283	0,018	0,018
pH _{ein} [-]	7,33	7,38	7,27
* Die analytisch bestimmte Säurekonzentration entspricht dem Essigsäureäquivalent. Für die Simulation wurde angenommen, dass 50% des Messwerts als Essigsäure, 50% als längerkettige organische Säuren in der Probe vorlagen.			
** Die Methode zur Bestimmung der Prozesseingangsgröße H ₂ S _{ein} erfasst lediglich die undissoziierte gelöste Stoffmenge H ₂ S _{aq} , so dass zur Ermittlung der Gesamtkonzentration eine Korrektur über das Massenwirkungsgesetz erfolgen muss. Die Tabelle enthält die Messdaten für H ₂ S _{aq} .			
*** Die Ausgleichsionenkonzentration ist eine theoretisch notwendige Größe zur Berechnung des pH-Werts aus der Ionenbilanz zur Einhaltung der Neutralitätsbedingung (vgl. Kapitel 2.5.1). Die Berechnung ist mit Gleichung 2-41 auf Basis der Zustandsgrößen und des pH-Werts im Zulauf möglich.			

Tabelle 3-8: Analytisch bestimmte Zustandsgrößen der Flüssigphase im Simulationszeitraum (Versuchsreihe 2)

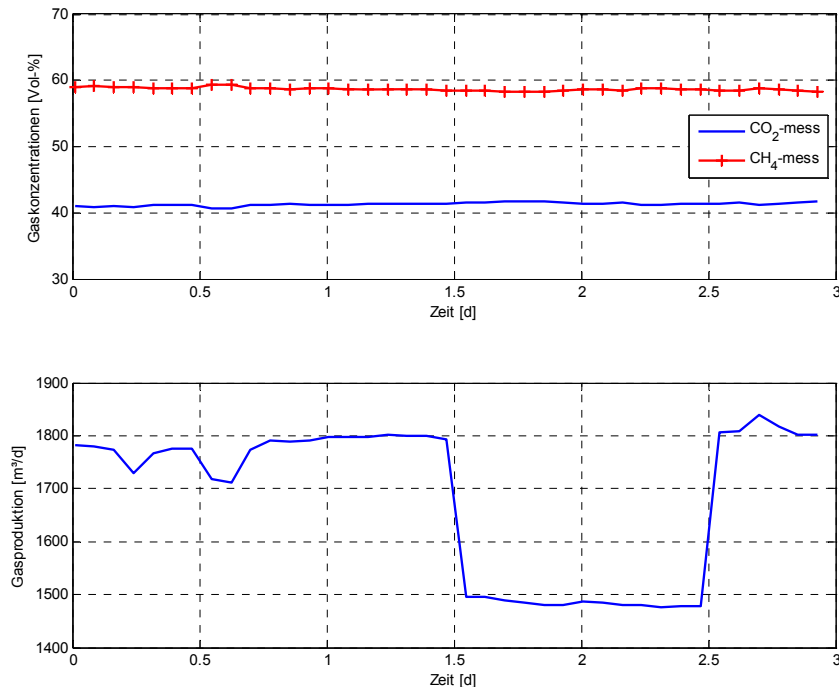
Zustandsgröße im Fermenter	Messtag		
	1	2	3
S_0 : oTS [mg/l]	76389	76044	74222
S_{13} : $\frac{1}{2}$ FOS* [mg/l]	810	995	1115
S_4 : $\frac{1}{2}$ FOS* [mg/l]	810	995	1115
K^+ : f(pH) [mg/l]	entsprechend ***		
C: TIC [mg/l]	2535	3055	2445
N: N_{ges} [mg/l]	1885	2455	2400
H_2S :f(H_2S_{aq})* [mg/l]	0,24	0,23	0,214
pH [-]	7,63	7,61	7,58

* Die analytisch bestimmte Säurekonzentration entspricht dem Essigsäureäquivalent. Für die Simulation wurde angenommen, dass 50% des Messwerts als Essigsäure, 50% als längerkettige organische Säuren in der Probe vorlagen.

** Die Methode zur Bestimmung der Zustandsgröße H_2S erfasst lediglich die undissoziierte gelöste Stoffmenge H_2S_{aq} , so dass zur Ermittlung der Gesamtsulfidkonzentration eine Umrechnung über das Massenwirkungsgesetz erfolgen muss. Die Tabelle enthält die Messdaten für H_2S_{aq} .

*** Die Ausgleichsionenkonzentration ist eine theoretisch notwendige Größe zur Berechnung des pH-Werts aus der Ionenbilanz zur Einhaltung der Neutralitätsbedingung (vgl. Kapitel 2.5.1). Die Berechnung ist mit Gleichung 2-41 auf Basis der Zustandsgrößen und des pH-Werts möglich.

Der im Versuchszeitraum aufgenommene Verlauf der Messgröße Biogasvolumenstrom und die gemessenen Gasphasenzusammensetzung sind nachfolgend in Abbildung 3-3 und Abbildung 3-4 dargestellt.

**Abbildung 3-3: Messwerte der Gasphasenkonzentrationen von CH_4 und CO_2 (oben) und des Biogasvolumenstroms (unten) im Versuchszeitraum (Versuchsreihe 2)**

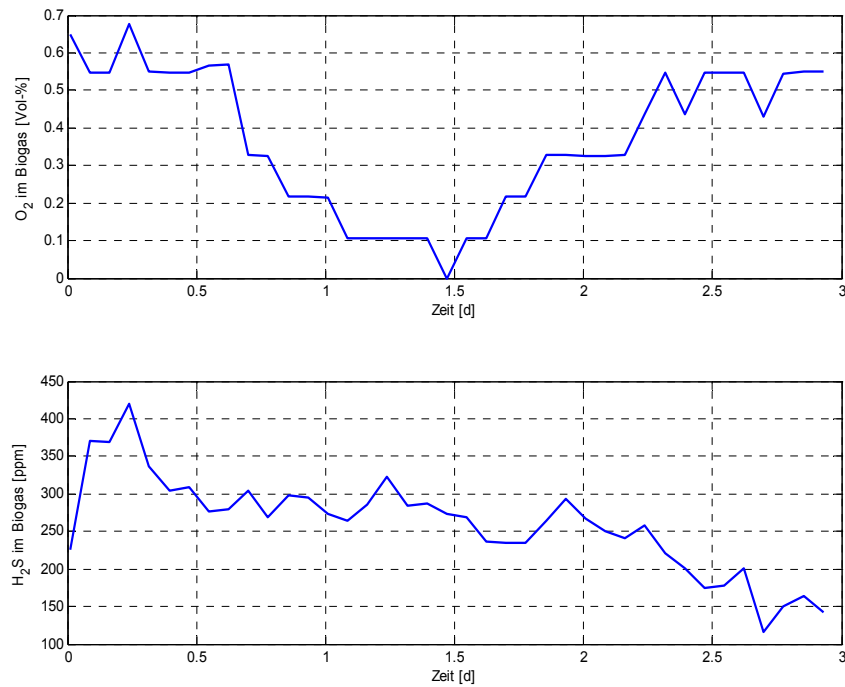


Abbildung 3-4: Messwerte der Gasphasenkonzentrationen von O_2 (oben) und H_2S (unten) im Versuchszeitraum (Versuchsreihe 2)

Im nachfolgenden Kapitel werden die Nachrechnung der Versuchsergebnisse und die Auswertung für die zwei Versuchsreihen beschrieben.

4 Prozesssimulation zur Verifizierung der Systemlösung

In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung der Simulationsergebnisse für die Prozessverläufe, die im Rahmen der durchgeführten Versuchsreihen ermittelt worden sind. Die nachfolgenden Ausführungen sind analog zu Kapitel 3 in die jeweiligen Versuchsreihen gegliedert. Zunächst ist jedoch die notwendige Genauigkeit der Prozesssimulation einer quantitativen Bewertung zu unterziehen, auf deren Grundlage die methodische Vorgehensweise der Prozessidentifikation zu entwickeln und die Randbedingungen der Prozesssimulation festzulegen sind.

4.1 Genauigkeitsanforderungen an die Prozesssimulation

Die analytisch bestimmten Werte für die Prozesszustandsgrößen in Biogasanlagen können insbesondere durch systematische, aber auch durch zufällige Fehler in einer nicht zu vernachlässigenden Größenordnung verfälscht sein. Eine Eliminierung der zufälligen Messfehler ist durch Mittelung wiederholter Messungen zu erreichen. Eine Quantifizierung der systematischen Fehler ist nur durch Einsatz fehlerfreier Referenzverfahren möglich, mit denen die Prozesszustandsgrößen direkt im Fermenter bestimmt werden können. Derartige Verfahren stehen zum aktuellen Zeitpunkt nicht zur Verfügung, so dass eine plausible, physikalisch begründete Messwertkorrektur nicht möglich ist.

In Bezug auf die Zielstellung dieser Arbeit ist festzustellen, dass beim gegenwärtigen Stand der Analysetechnik, im Rahmen der Prozessführung und Prozessregelung von großtechnischen Biogasanlagen ausschließlich die Änderungsgeschwindigkeiten der Prozesszustandsgrößen der Flüssigphase objektive Kriterien für eine Entscheidungsfindung darstellen. Die Qualität der Entscheidungsgrundlage ist in diesem Fall direkt proportional zur quantitativen Informationsdichte, so dass die aus den Prozessmessgrößen der Gasphase und dem pH-Wert rekonstruierten Prozesszustandsgrößen bedeutende Vorteile gegenüber analytisch bestimmten Werten besitzen. Diese bestehen insbesondere in der Möglichkeit einer hoch aufgelösten Bestimmung, die kostengünstig und praxisnah direkt vor Ort realisierbar ist. In diesem Zusammenhang ist auch die Frage zu stellen, welchen Informationsgehalt die Größenordnung analytisch bestimmter Flüssigphasenkonzentrationen in der Praxis hat und ob eine Nutzung, z.B. in Form von Grenzwerten im Anlagenentwurfsprozess, zulässig ist, da die systematischen Fehler bei der analytischen Bestimmung aus gegenwärtiger Sicht objektiv nicht zu vermeiden sind.

Auf dieser Grundlage sind die Genauigkeitsanforderungen an die Modellierung zu definieren. Ausgehend von den Prämissen, dass die Modellierung nur so genau wie die Messungen sein muss und die Systemlösung insbesondere für den Einsatz unter praktischen Bedingungen konzipiert ist, ergibt sich für die entsprechenden Zustandsgrößen ein relativ großer, auf die Größenordnung bezogener Toleranzbereich für zulässige Abweichungen zwischen Modell- und Messwerten. Im Gegensatz dazu sind sehr hohe Genauigkeitsanforderungen an die Übereinstimmung in den zeitlichen Verläufen zu stellen.

4.2 Methodische Vorgehensweise bei der Prozessidentifikation

Die bestehenden Unsicherheiten bei der analytischen Bestimmung von Prozesszustandsgrößen in Biogasanlagen führen auf die Forderung, dass für eine Prozessidentifikation Methoden anzuwenden sind, die im Vergleich zu den analytischen Verfahren eine präzisere Bestimmung des Prozesszustands ermöglichen.

Ein dafür geeigneter Ansatz ist die Anwendung des erweiterten KALMAN-Filters zur Prozesszustands- und Parameterschätzung unter Nutzung von zuverlässig bestimm-
baren Prozessmessgrößen. Für einen stabilen Berechnungsprozess ist zu gewährleisten, dass die im Algorithmus verwendeten Systemmatrizen des Zustandsraummodells so genau wie möglich an den aktuellen Prozesszustand angepasst sind. Um den Fehler bei der Linearisierung des nichtlinearen Prozessmodells zu minimieren ohne die Komplexität des Systems wesentlich zu erhöhen, wird unter Beachtung der praxisorientierten Zielstellung dieser Arbeit vorgeschlagen, zwei Verfahren zur Prozessidentifikation kaskadiert anzuwenden. In einem ersten Schritt erfolgt die Parameterschätzung mit der Methode der kleinsten Quadrate auf Basis des nichtlinearen Prozessmodells. Die Identifikation erfolgt durch die Minimierung des Beobachtungsfehlers durch Variation der ausgewählten Modellparameter μ_i und K_{ia} . Die anschließende Berechnung der Zustandsgrößen mit den geschätzten Modellparametern führt auf den ersten Schätzwert für den aktuellen Prozesszustand. Nach Linearisierung des Prozessmodells um diesen ersten Schätzwert erfolgt die Zustands- und Parameterschätzung mit dem erweiterten KALMAN-Filter. Im Filteralgorithmus ist nur noch die Differenz zwischen den aus dem ersten Schätzwert des Prozesszustands berechneten Messgrößen und dem aktuellen Messwert zu berücksichtigen. Diese Vorgehensweise führt zu guten Startwerten in beiden Identifikationsschritten, geringen Linearisierungsfehlern und damit zu einem numerisch robusten Berechnungsprozess.

Die Vorteile der beschriebenen Methodik werden nur unter der Voraussetzung erreicht, dass der Algorithmus zur Minimierung des quadratischen Beobachtungsfehlers im ersten Identifikationsschritt zuverlässig konvergiert. Dabei erfordern die bei der Entwicklung des Prozessmodells getroffenen Vereinfachungen und die unter praktischen Bedingungen auftretenden Restriktionen bei der Bestimmung der Prozessmessgrößen größtmögliche, physikalisch plausible Freiheitsgrade in der Größenordnung der zu schätzenden Modellparameter. Es erscheint zweckmäßig in der ersten Stufe der Parameterschätzung die mikrobiellen Wachstumsraten als Konstanten und nicht mit den entsprechenden kinetischen Ansätzen zu berücksichtigen. Diese Vorgehensweise beruht auf den folgenden Voraussetzungen:

1. die inhibierenden, undissoziierten Anteile der organischen Säuren sind im Verhältnis zu den Inhibitionskonstanten sehr klein
2. die verfügbare Substratmenge ist im Vergleich zu den Halbsättigungskonstanten sehr groß

Wie Abbildung 2-10 zeigt, ist die erste Annahme für den relevanten pH-Wertbereich der Methangärung ($6 < \text{pH} < 8,5$) zutreffend. Eine Auswahl der in der Fachliteratur verwendeten Daten für Halbsättigungskonstanten der Methangärung enthält Tabelle A- III in Anhang A. Die dort angegebenen Werte zeigen, dass die Gültigkeit der zwei-

ten Annahme nicht uneingeschränkt vorausgesetzt werden kann. Andererseits bedingt eine Berücksichtigung der Halbsättigungskonstanten im Prozess der Parameterschätzung die Festlegung geeigneter Anfangswerte. Des Weiteren sind nicht alle Einflussfaktoren auf die mikrobiellen Wachstumsraten in den kinetischen Modellansätzen enthalten (s. Abbildung 2-15). Die Vervollständigung der Modellansätze würde zu einer Erhöhung der Anzahl der unbekannten Modellparameter führen. Im Sinne der Robustheit der Parameterschätzung ist darum die Einführung der Wachstumsraten als konstante Modellparameter im ersten Identifikationsschritt von Vorteil. Die Überprüfung dieser Annahme, die auf die Überprüfung der Gültigkeit der o. g. zweiten Voraussetzung hinausläuft, ist jedoch nicht eindeutig möglich, da die Größenordnung der Halbsättigungskonstanten im untersuchten System unbekannt ist.

Im zweiten Schritt werden die zu schätzenden Modellparameter im Zustandsraummodell als Zustandsgrößen eingeführt. Der Stoffübergangskoeffizient geht als Konstante ein, die mikrobiellen Wachstumsraten in diesem Fall mit den entsprechenden kinetischen Modellansätzen. Für den Fall, dass die o. g. 2. Voraussetzung in Bezug auf den Substratüberschuss nicht erfüllt ist, erfolgt auf diese Art eine Korrektur des ersten Schätzwerts sowohl für den Zustandsvektor, als auch die für die Modellparameter.

Auf der Grundlage des mit dem erweiterten KALMAN-Filter berechneten Schätzwerts für den aktuellen Prozesszustand lassen sich dann auch die Eingangsgrößen mit dem durch Gleichung 2-43 beschriebenen Prozessmodell berechnen. Unter der Voraussetzung, dass die Berechnungsergebnisse mit den realen Beobachtungen hinreichend genau übereinstimmen, stellt diese Fähigkeit der entwickelten Systemlösung einen entscheidenden Qualitätssprung im Vergleich zum Stand der Technik dar. Die zweistufige Systemstruktur zur Prozessidentifikation ist in Abbildung 4-1 graphisch dargestellt.

Diese Methodik kann prinzipiell auf alle biologischen Prozesse angewendet werden, die die Voraussetzung des Substratüberschusses erfüllen. Dies trifft insbesondere auf massenbiotechnologische Prozesse zu, die großtechnisch im Rahmen der aeroben Abfallbehandlung und Kompostierung realisiert werden. Die im Allgemeinen zur Prozessüberwachung bestimmten Messgrößen Temperatur und Kohlenstoffdioxidfreisetzung bzw. Sauerstoffverbrauch stehen in bekannten, mathematisch beschreibbaren Zusammenhängen zu den Zustandsgrößen und können mit verzögerungsfreien Messmethoden bestimmt werden. Auf dieser Grundlage lassen sich gleichfalls Methoden zur Bewertung des aktuellen Prozesszustands und zur Prozesssteuerung entwickeln, die gewärtig auch für diese Verfahren nicht zur Verfügung stehen.

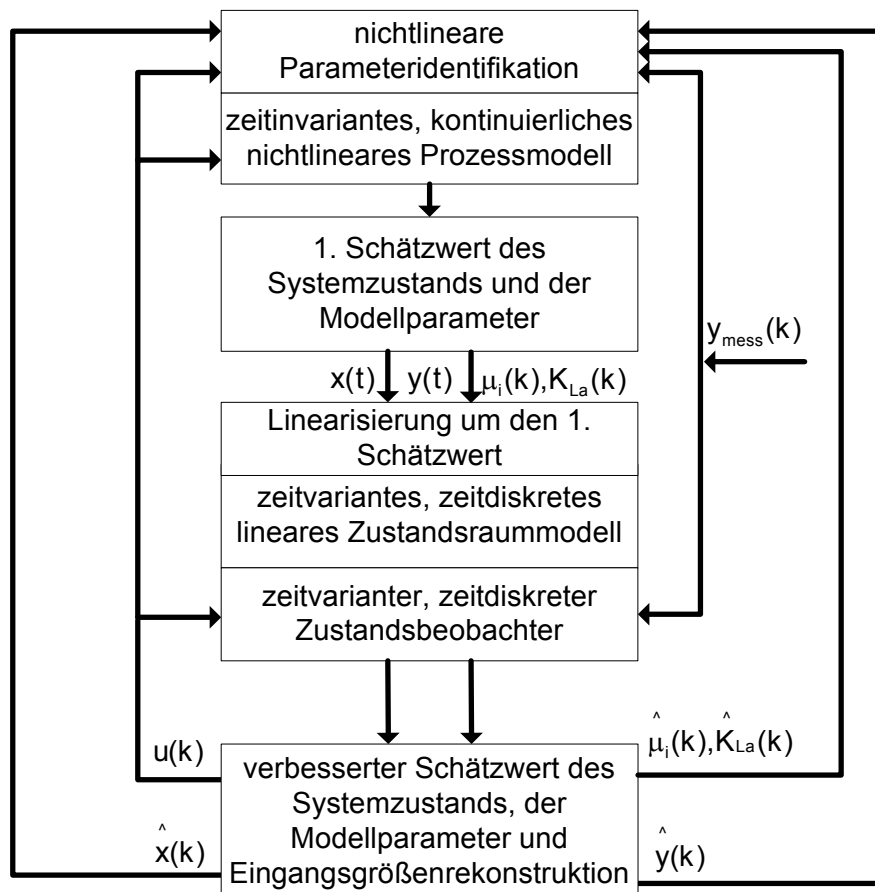


Abbildung 4-1: Methodik der zweistufigen Prozessidentifikation

4.3 Randbedingungen der Prozesssimulation

Für die Nachrechnung der Versuchsergebnisse mit dem Prozessmodell sind ein definierter Anfangszustand festzulegen, die Aufstellung der Kovarianzmatrizen der Rauschprozesse für das erweiterte KALMAN-Filter vorzunehmen und die im Identifikationsprozess unberücksichtigt bleibenden Modellparameter auf Basis von Anhang A auszuwählen. Die nachfolgend getroffenen Festlegungen gelten gleichermaßen für die Nachrechnung von Versuchsreihe 1 und 2.

4.3.1 Anfangszustand der Prozesssimulation

Das Prozessmodell berechnet den Verlauf der Prozesszustandsgrößen stets ausgehend von einem definierten Anfangszustand. Für die Flüssigphasenkonzentrationen ist der Anfangszustand durch den ersten Satz Messdaten festgelegt. Im Falle der Bakterienkonzentrationen ist kein definierter Anfangszustand aus Analysen bekannt. Analog zur Vorgehensweise in [10] wird in dieser Arbeit ein durch Gleichung 2-45 berechenbarer stationärer Wert als Näherung für die Bakterienkonzentrationen verwendet.

Die Berechnung des Startwerts für die Ausgleichsionenkonzentration K^+ ist mit Gleichung 2-41 auf Basis der gemessenen Zustandsgrößen und des pH-Werts möglich. Die Festlegung des Startwerts für den Stoffübergangskoeffizienten K_{la} erfolgt nicht auf Basis von Anhang A, da die dort angegebenen Werte für undurchmischte Systeme gelten. Simulationsexperimente mit verschiedenen Startwerten für K_{la} ergaben in Versuchsreihe 1 einen geeigneten Anfangswertbereich zwischen 60 und 80 d^{-1} , in Versuchsreihe 2 einen geeigneten Anfangswert von 1 d^{-1} .

Die Berechnung des Startwerts der mikrobiellen Wachstumsraten ist durch Modifikation von Gleichung 2-12 unter der Annahme eines stationären Prozesszustands möglich, bei welchem die Bakterienkonzentration im Reaktionsraum ungleich null ist [10].

4.3.2 Beschreibung der Rauschprozesse

Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.8 sind die Kovarianzmatrizen der Rauschprozesse unbekannt, können jedoch auf Basis von a-priori-Kenntnissen definiert werden. Die Kovarianzmatrix des Messrauschens R (s. Tabelle 2-10) ergibt sich aus dem Messfehler der Messwerte für die Prozessmessgrößen. Der relative Messfehler der Gasfreisetzung setzt sich zusammen aus dem Sensorfehler (2 %), dem Prüfgasfehler (2 %) sowie dem Fehler für die Volumenstrombestimmung (4 % - angenommener Wert). Die relative Unsicherheit bei der Bestimmung des pH-Werts wird zu 8 % angenommen, da in diesem Fall insbesondere Fehler durch Probenahme zu berücksichtigen sind.

Unter der Annahme, dass das Messrauschen unkorreliert ist ergibt sich für R :

$$R = a_R \cdot I \quad \text{mit} \quad a_R = 0,08 \text{ und } I: m \times m \text{ Einheitsmatrix}$$

Als Startwert für die Kovarianzmatrix des Schätzfehlers P_0 (s. Tabelle 2-10) wird auf Basis der Filtergleichungen der folgende Ansatz gewählt:

$$P_0 = B \cdot Q_0 \cdot B^T$$

Für die Festlegung Q_0 wird der in [52] vorgeschlagene Ansatz aufgegriffen:

$$Q_0 = a_Q \cdot I \quad \text{mit} \quad a_Q = 10^5 \text{ und } I: n \times n \text{ Einheitsmatrix}$$

Die Kovarianzmatrix des Prozessrauschens Q (s. Tabelle 2-10) ist nicht bekannt, so dass für die Berechnung geeignete Annahmen zu treffen sind. Je größer die Elemente von Q , desto besser ist die Konvergenz des Filters im Falle von nicht im Prozessmodell berücksichtigten Effekten und Rauschprozessen [93]. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass es sich um unkorrelierte Rauschprozesse handelt. Auf Basis dieser Überlegungen wurde der Ansatz $Q = Q_0$ gewählt, welcher sich auch in den Simulationsexperimenten als geeignet erwiesen hat.

4.3.3 Festlegung der nicht identifizierten Modellparameter

Anhang A enthält eine Zusammenstellung von Modellparametern, die in der Literatur verfügbar sind. Die Übersicht erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, verdeutlicht jedoch die bereits mehrfach in dieser Arbeit angesprochene Grundproblematik, dass nach derzeitigem Wissensstand keine gesicherten Erkenntnisse in Bezug auf die Modellparameter bei der Simulation anaerober Abbauvorgänge zur Verfügung stehen.

Eine Zusammenstellung der in der Literatur verfügbaren Ausbeute und Verbrauchskoeffizienten zur Bilanzierung des anaeroben mikrobiologischen Abbaus enthält Tabelle A- II in Anhang A. Die Koeffizienten weisen auffallend große Schwankungsbreiten auf. Dies ist insofern erklärbar, dass die entsprechenden Messverfahren sehr komplex sind und die ermittelten Parameter nur in Verbindung mit den speziellen Randbedingungen des untersuchten Stoffsystems Gültigkeit besitzen.

Insgesamt werden im Prozessmodell 14 Ausbeute- und Verbrauchskoeffizienten für die Bilanzierung des anaeroben biologischen Abbaus benötigt. Die Festlegung der Größenordnung erfolgt auf Basis von Tabelle A- II in Anhang A:

Verbrauchskoeffizienten Edukte (Festlegung auf Basis Tabelle A- II)

$k_{0-1} = 10$	$[mg_{\text{gelöste_Organik}}/mg_X]$
$k_{1-3} = 10$	$[mg_{\text{Acetat}}/mg_X]$
$k_{3-4} = 10$	$[mg_{\text{Acetat}}/mg_X]$
$k_{01-NH_3} = 0,15$	$[mg_{NH_3}/mg_X]$
$k_{13-NH_3} = 0,15$	$[mg_{NH_3}/mg_X]$
$k_{4-NH_3} = 0,15$	$[mg_{NH_3}/mg_X]$

Ausbeutekoeffizienten Produkte (Festlegung auf Basis Tabelle A- II)

$k_{4-CH_4} = 20$	$[mg_{CH_4}/mg_X]$
$k_{01-CO_2} = 8$	$[mg_{CO_2}/mg_X]$
$k_{13-CO_2} = 8$	$[mg_{CO_2}/mg_X]$
$k_{4-CO_2} = 8$	$[mg_{CO_2}/mg_X]$
$k_{4-H_2S} = 0,01$	$[mg_{H_2S}/mg_X]$
$k_{01-NH_4} = 0,12$	$[mg_{NH_4}/mg_X]$
$k_{13-NH_4} = 0,12$	$[mg_{NH_4}/mg_X]$
$k_{4-NH_4} = 0,12$	$[mg_{NH_4}/mg_X]$

Die Parameter der kinetischen Modellansätze werden auf Basis von Tabelle A- I und Tabelle A- III in Anhang A festgelegt:

maximale mikrobielle Wachstumsraten (Tabelle A- I [2])

$$\mu_{01-\max} = \mu_{13-\max} = \mu_{4-\max} = 0,4 \quad [1/d]$$

Inhibitionskonstanten (Tabelle A- IV [44])

$K_{i13} = 1000$	$[mg/l]$
$K_{i4} = 300$	$[mg/l]$

Halbsättigungskonstanten (Mittelwert Tabelle A- III)

$K_{s0}=45500$	[mg/l]
$K_{s13}=8107$	[mg/l]
$K_{s4}=1086$	[mg/l]

Parameter für $\mu(T)$ nach Gleichung 2-19 [7]

$E1 = 66972,8$	[J/(g*mol)]
$E2 = 1444410,1$	[J/(g*mol)]
$A1 = 2,4 \cdot 10^{11}$	
$A2 = 1,02 \cdot 10^{24}$	
$A3 = 0,037$	

Parameter für $\mu(pH)$ nach Gleichung 2-20 [7]

$pkt = 6$
$pkh = 8,5$

Die in der Literatur publizierten physikalischen Stoffdaten sind insbesondere von der Temperatur abhängig (Tabelle A- V, Tabelle A- VII, Tabelle A- VIII in Anhang A). Der Einfluss des Drucks ist im Fall der Methangärung vernachlässigbar. Die Schwankungsbreite dieser Parameter ist hinreichend gering. Die Korrelationen gelten jedoch für das Lösungsmittel Wasser, da für das noch weitestgehend unbekannte Stoffsystem der Methangärung keine experimentell gesicherten Korrelationen zur Verfügung stehen. Die Anwendung kann also nur eine erste Näherung darstellen. Die Anpassung an das Realstoffsystem ist in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Flüssigphase über Aktivitätskoeffizienten (s. Anhang B) und über Fugazitätskoeffizienten (s. Anhang C) möglich:

Aktivitätskoeffizienten (s. Anhang B) und Fugazitätskoeffizienten (s. Anhang C)

Aktivitätskoeffizient einwertige Ionen:	0,81	[-]
Aktivitätskoeffizient zweiwertige Ionen:	0,43	[-]
Aktivitätskoeffizient undissoziierte Komponenten:	1	[-]
Fugazitätskoeffizient Gasphasenkomponenten:	1	[-]

4.4 Prozesssimulation für Versuchsreihe 1

Die Prozesssimulation erfolgt unter den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Randbedingungen. Im Folgenden werden die mit dem Prozessmodell berechneten Verläufe der Prozesszustandsgrößen, Prozesseingangsgrößen, Prozessmessgrößen und die identifizierten Modellparameter graphisch dargestellt und ausgewertet (Abbildung 4-2 bis Abbildung 4-11). Die analytisch bestimmten Messwerte sind ebenfalls in den Abbildungen enthalten. Für eine objektive Bewertung der Simulationsergebnisse sind die in Kapitel 3.2 und 4.1 getroffenen Aussagen zu berücksichtigen.

Die Prozessidentifikation erfolgt entsprechend der Darstellungen in Kapitel 4.2. Um eine gesonderte Bewertung der Leistungsfähigkeit der zwei Module zur Prozessidentifikation vornehmen zu können, sind die Verläufe des ersten Schätzwerts und des zweiten, verbesserten Schätzwerts des Prozesszustands in den nachfolgenden Abbildungen separat dargestellt. In den Legenden der Abbildungen wird für eine eindeutige Zuordnung der dargestellten Werte die folgende Nomenklatur verwendet:

mess:	in der Originalprobe analytisch bestimmter Wert
sim-nl:	1. Schätzwert des Systemzustands auf Basis des nichtlinearen kontinuierlichen Prozessmodells (nl: nichtlineares Modell) nach Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate
sim-ob:	zweiter verbesserter Schätzwert des Systemzustands durch Anwendung des erweiterten KALMAN-Filters (ob: observer)
ein:	Prozesseingang

4.4.1 Simulation des Prozessverlaufs in der Flüssigphase

Wie die in Abbildung 4-2 dargestellten Verläufe zeigen, liegen die berechneten Konzentrationen erwartungsgemäß über den analytisch bestimmten Konzentrationen und die Abweichungen zwischen Modell- und Analysewerten ist in allen Fällen relativ konstant. Diese Simulationsergebnisse bestätigen die Aussagen bezüglich der in Kapitel 3.2 diskutierten Messfehler mit systematischem Charakter. Vor diesem Hintergrund ist eine quantitative Bewertung der Simulationsergebnisse für die Zustandsgrößen der Flüssigphase gegenwärtig nur eingeschränkt möglich. Eindeutig kann jedoch festgestellt werden, dass mit dem entwickelten Prozessmodell plausible, prozesstechnisch interpretierbare Verläufe berechnet werden können, die die in Kapitel 4.1 entwickelten Genauigkeitsanforderungen erfüllen.

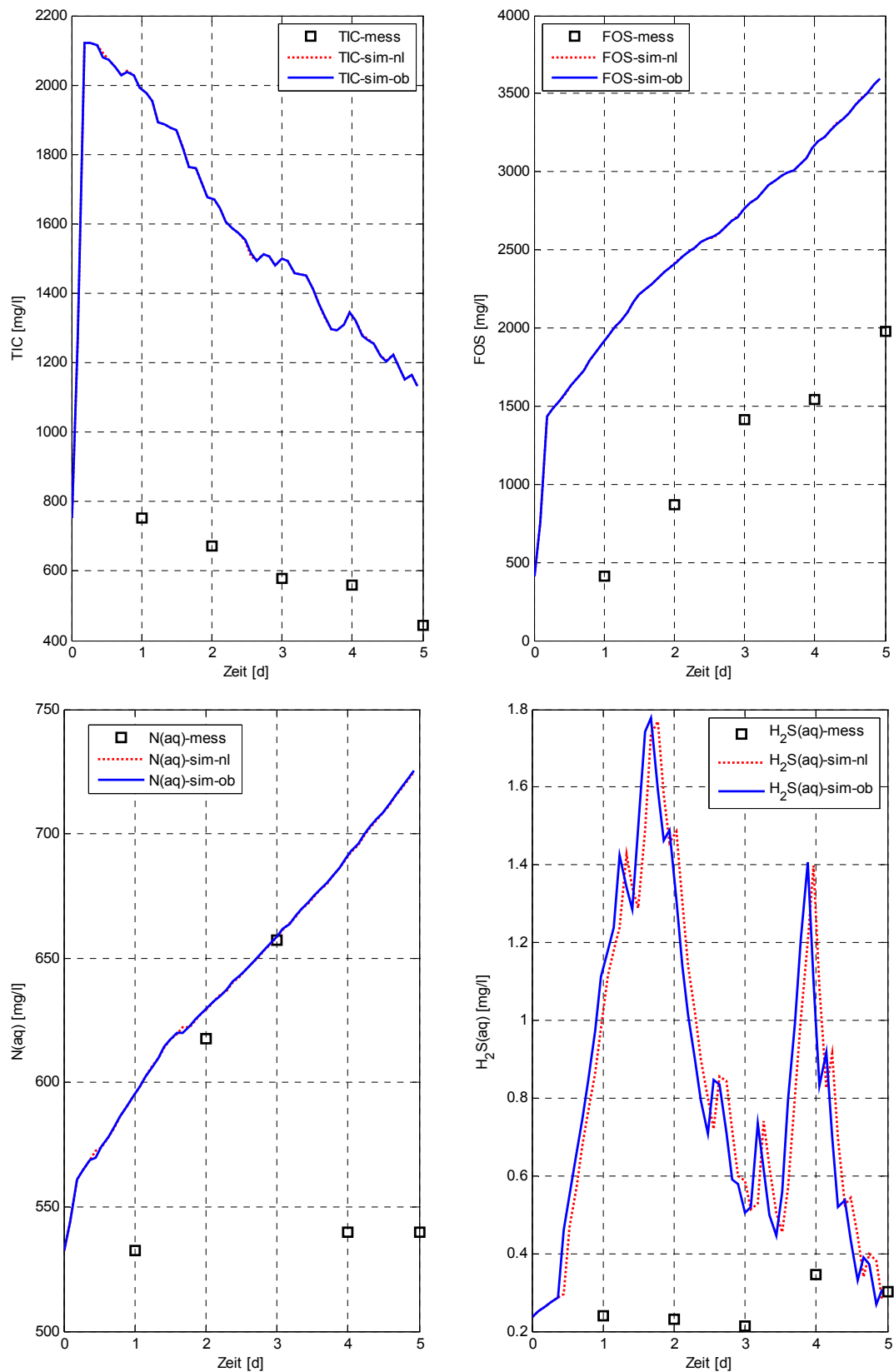


Abbildung 4-2: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesszustandsgrößen der Flüssigphase TIC (oben links), flüchtige organische Säuren (oben rechts), Gesamtstickstoff (unten links) und Schwefelwasserstoff (unten rechts)

Die Größenordnung der berechneten Flüssigphasenkonzentration für Schwefelwasserstoff (Abbildung 4-2) liegt im Vergleich zu den anderen Prozesszustandsgrößen sehr weit über den Messwerten. Die Freisetzung von Schwefelwasserstoff in Biogasanlagen ist abhängig von vielen Einflussfaktoren (vgl. Kapitel 2.4.2). Flüssigphasenübersättigungen sind für diese Prozesszustandsgröße besonders wahrscheinlich und würden, da sie analytisch nicht erfasst werden, die sehr großen Abweichungen erklären.

Der berechnete oTS Gehalt der Flüssigphase liegt im Bereich der gemessenen Werte, zeigt jedoch tendenzielle Abweichungen (Abbildung 4-3 - links). Eine mögliche Ursache hierfür liegt in einer technischen Anlagenstörung vor dem Versuchszeitraum begründet. Aus diesem Grund kann der Nachweis dafür, dass der dynamische Verlauf des organischen Trockensubstanzgehalts im Fermenter prinzipiell richtig durch die Algorithmen rekonstruiert wird, durch das Verifikationsexperiment nicht abschließend erbracht werden. In diesem Punkt sei auf das nachfolgende Kapitel verwiesen, wo diese Problematik in Zusammenhang mit der Anwendung des Prozessmodells unter Praxisbedingungen abschließend diskutiert wird.

In der ersten Stufe der Prozessidentifikation wird die Prozessmessgröße pH-Wert nur tendenziell richtig berechnet, in der Größenordnung kommt es aus prozesstechnischer Sicht zu erheblichen Abweichungen (Abbildung 4-3 – rechts, gestrichelter Verlauf). Fehler durch Probenlagerung und Probenvorbehandlung können bei der Bewertung dieser Berechnungsergebnisse ausgeschlossen werden, da die analytische Bestimmung unmittelbar nach der Probenahme am Realstoffsystm durchgeführt worden ist [17]. Da der pH-Wert einen zentralen Summenparameter des Prozesses darstellt, in dessen Berechnung viele Modellparameter und Zustandsgrößen eingehen, liegt die Vermutung nahe, dass die Unsicherheiten durch die vereinfachte mathematische Beschreibung der komplexen anaeroben Prozesse und die unbekannten Modellparameter zu diesen Abweichungen zwischen den gemessenen Werten und den Modellwerten nach der ersten Identifikationsstufe führen. Wie der Verlauf in Abbildung 4-3 – rechts zeigt, führt die Anwendung der in dieser Arbeit entwickelten Methode der zweistufigen Prozessidentifikation zu einem sehr guten Ausgleich dieser Unsicherheiten und zu einer deutlichen Steigerung in der Qualität der Berechnungsergebnisse.

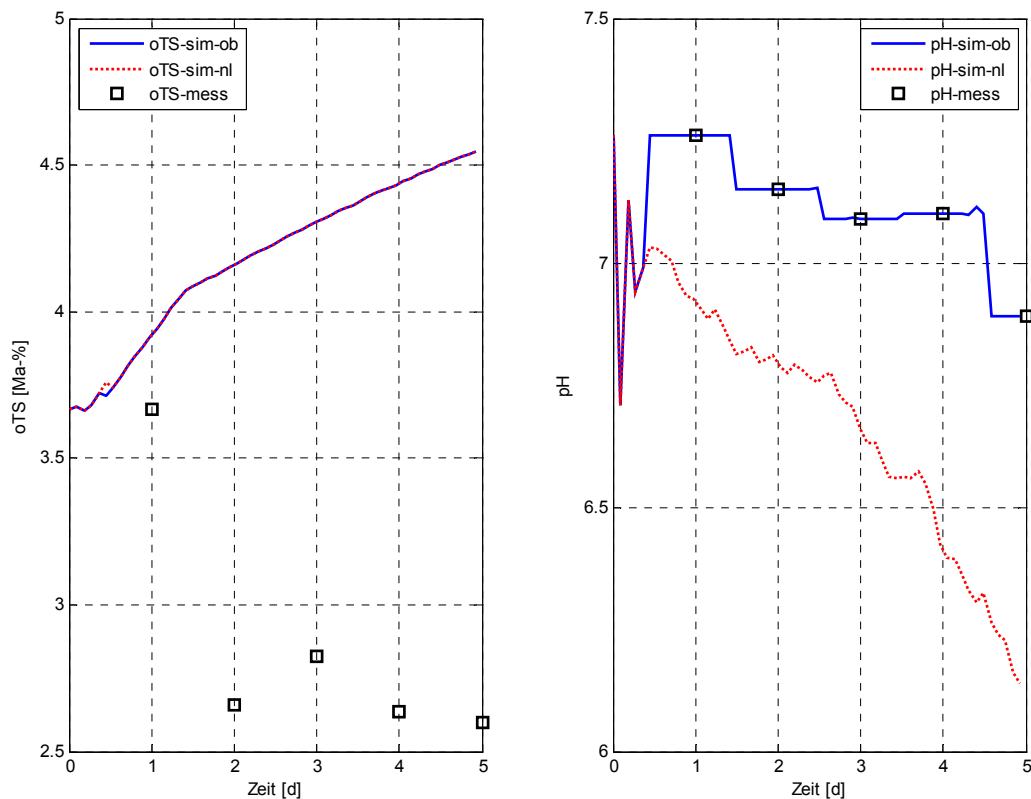


Abbildung 4-3: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesszustandsgröße oTS (links) und der Prozessmessgröße pH-Wert (rechts)

4.4.2 Simulation des Prozessverlaufs in der Gasphase

Die in der Fachliteratur verfügbaren Werte für die Modellparameter besitzen in Bezug auf die Verallgemeinerungsfähigkeit nur eingeschränkte Gültigkeit. Da das Gesamtsystem nicht in Teilsysteme zur gezielten Identifikation von Modellparametern zerlegt werden kann, erfolgt die Verifizierung des Prozessmodells unter Verwendung der standardmäßig an Biogasanlagen verfügbaren Messgrößen. Die gemessenen Verläufe dieser Größen (Gasproduktion und Gasphasenzusammensetzung) werden sehr gut durch das Prozessmodell wiedergegeben (Abbildung 4-4). Dieses Ergebnis ist insofern erwartungsgemäß, da diese Größen als Messgrößen in die Prozessidentifikation eingehen.

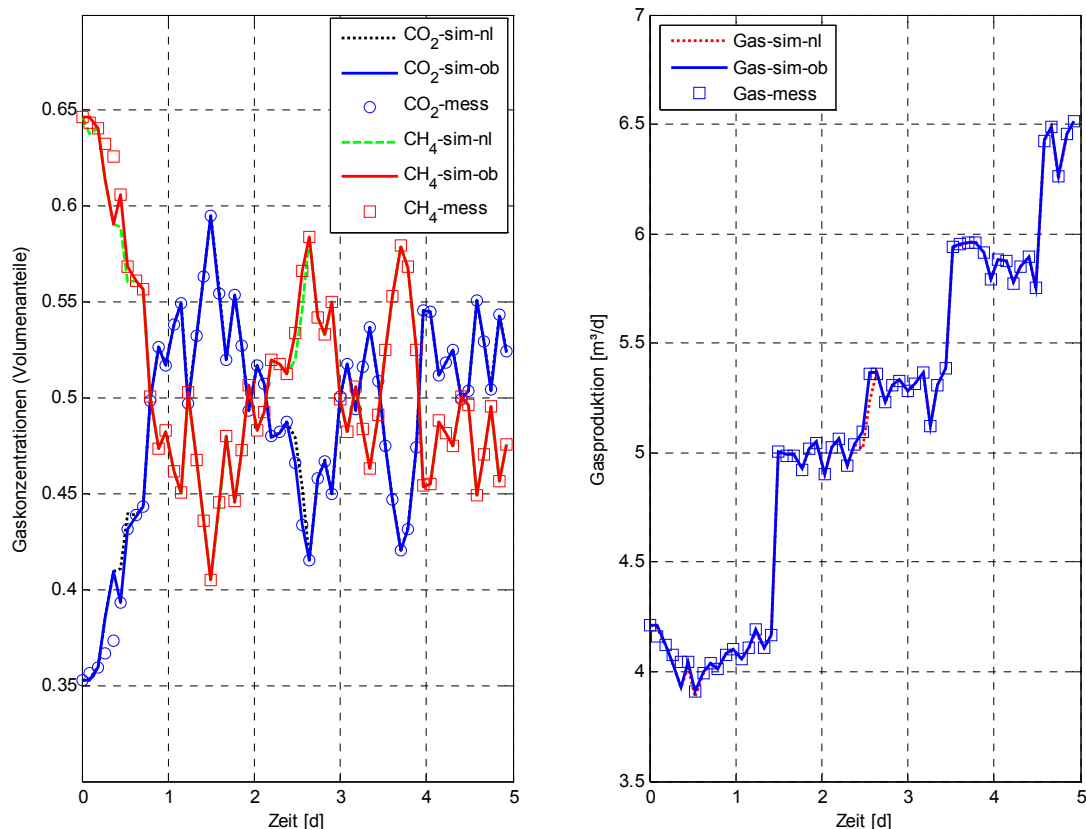


Abbildung 4-4: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozessmessgrößen der Gasphase CH_4 und CO_2 Konzentration (links) sowie Volumenstrom Biogas (rechts)

Der innerhalb der ersten Stufe der Prozessidentifikation berechnete Verlauf der Schwefelwasserstoffkonzentration weist Differenzen zu den gemessenen Werten auf (Abbildung 4-5). Eine wesentliche Ursache dafür ist, dass der Einfluss der in der Praxis realisierten diskontinuierlichen Durchmischung in der Struktur des Prozessmodells bisher noch nicht berücksichtigt werden konnte. Die Schwefelwasserstofffreisetzung in die Gasphase ist insbesondere abhängig vom Gesamtgasaustrag und damit vom Durchmischungsprozess. Werden beide Stufen der Prozessidentifikation angewendet, erfolgt eine exakte Nachrechnung der gemessenen Schwefelwasserstoffkonzentrationen.

Der Verlauf der Gaskonzentration des Ammoniaks ist analytisch nicht bestimmt worden, da keine verzögerungsfreie Bestimmungsmethode mit entsprechender Fehlertoleranz für den Einsatz an großtechnischen Anlagen zur Verfügung steht. Insbesondere die Querempfindlichkeit gegenüber anderen Biogasbestandteilen sowie die gute Wasserlöslichkeit sind limitierende Faktoren für die Anwendung verzögerungsfreier Gasanalysetechnik für Ammoniak. Aus diesem Grund kann der in Abbildung 4-5 dargestellte Verlauf der Ammoniakkonzentration in dieser Arbeit keiner Bewertung unterzogen werden.

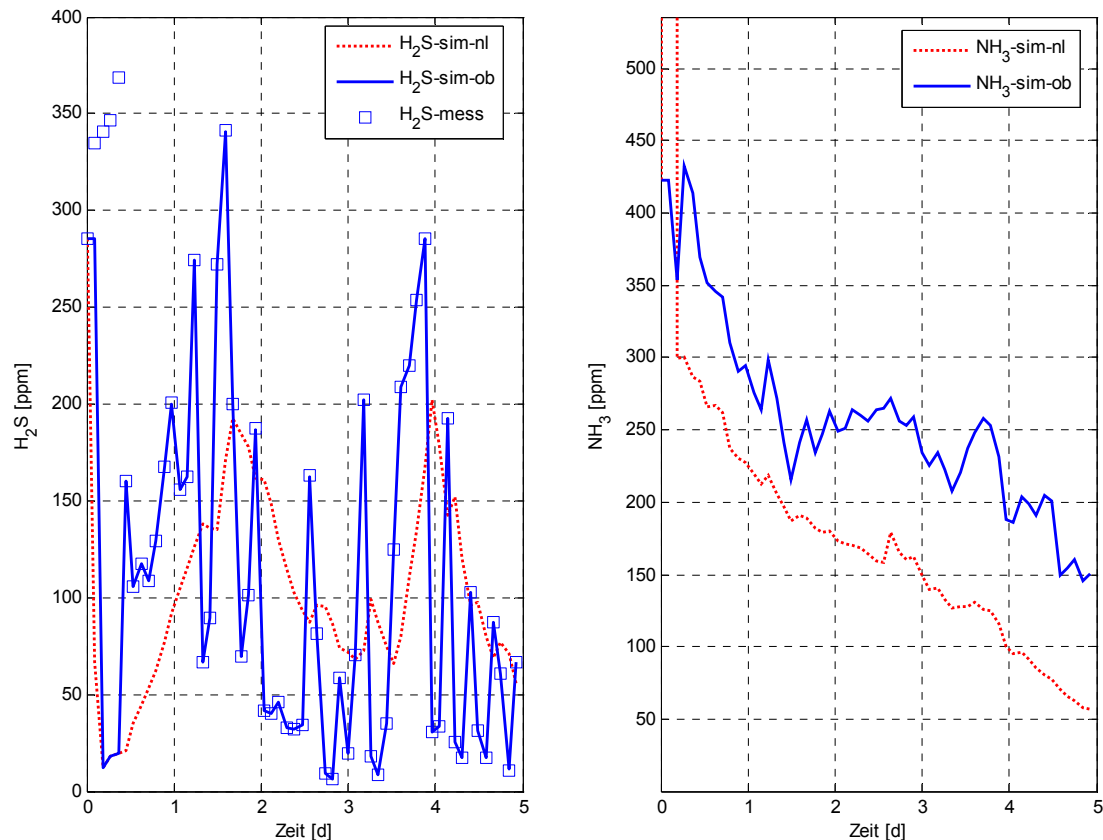


Abbildung 4-5: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozessmessgröße H_2S Konzentration (links) und berechneter Verlauf der Ammoniakkonzentration (rechts) in der Gasphase

4.4.3 Simulation des vollständigen Prozessverlaufs

Die in Abbildung 4-6 – links dargestellten Verläufe der mikrobiellen Wachstumsraten sind nicht mehr eindeutig prozessbezogen interpretierbar, da viele Einflüsse eingehen, die durch die bewusst einfach gewählte Modellstruktur unberücksichtigt bleiben müssen. Dies führt insofern zu keiner Beeinträchtigung der Modellergebnisse, als die Wachstumsraten aus prozesstechnischer Sicht ohnehin Summenparameter darstellen, in denen eine Vielzahl von Einflussgrößen enthalten sind.

Die in Abbildung 4-6 – rechts dargestellten Verläufe für die Bakterienkonzentrationen haben einen negativen Gradienten. Der Grund hierfür ist, dass die identifizierten Werte für die mikrobiellen Wachstumsraten eine geringere Größenordnung als der Substratumsatz aufweisen (Auswaschung). Der positive Gradient der Wachstumsraten steht in Zusammenhang mit dem positiven Anstieg im Verlauf der Biogasproduktion (Abbildung 4-4 – rechts). Eine detailliertere Interpretation des zeitlichen Verlaufs und der Größenordnung der berechneten Bakterienkonzentrationen ist aus prozesstechnischer Sicht nicht möglich, da die Wahl der Startwerte für die mikrobiellen Wachstumsraten und die Bakterienkonzentrationen großen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf hat.

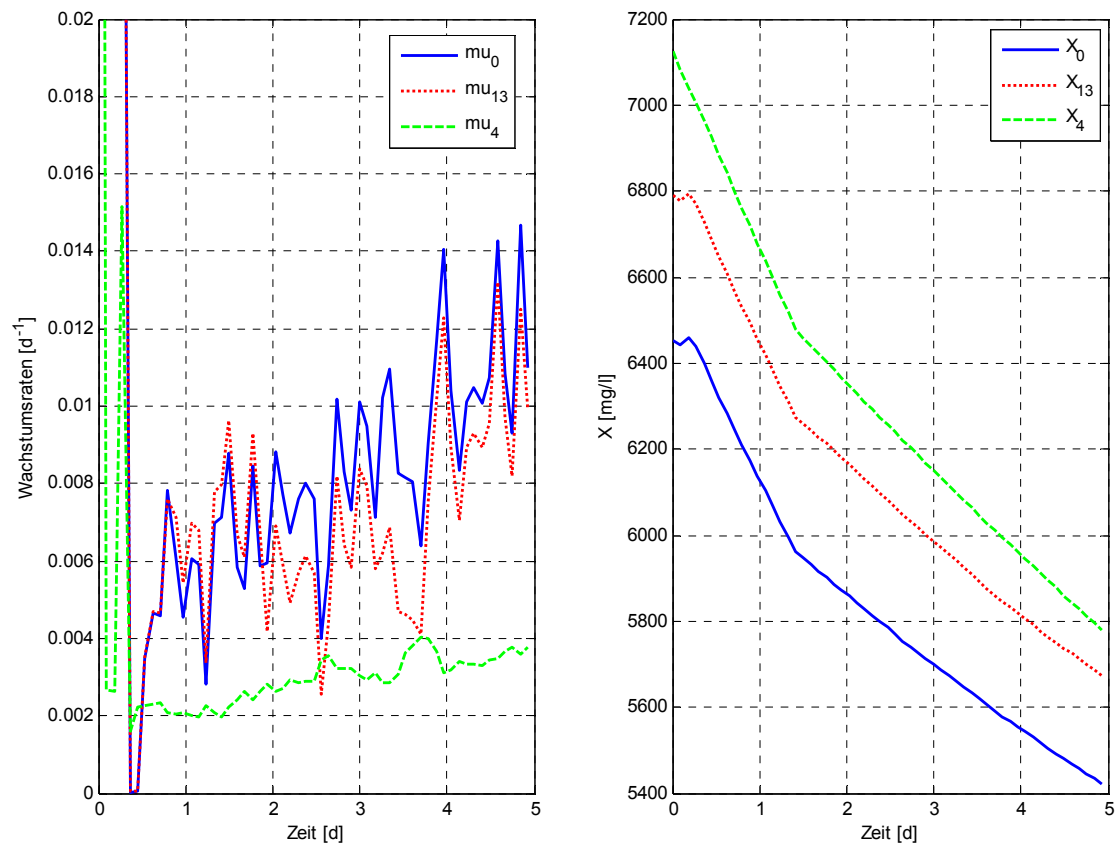


Abbildung 4-6: Berechneter Verlauf der mikrobiellen Wachstumsraten (links) und der Bakterienkonzentrationen (rechts)

Der im Identifikationsprozess berechnete Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten stabilisiert sich nach dem Einschwingen in einem Bereich zwischen 69 d^{-1} und 70 d^{-1} ; als Startwert wurde 70 d^{-1} gewählt (Abbildung 4-7). Der in Abbildung 4-7 dargestellte Verlauf ist nach dem Einschwingen relativ konstant, woraus geschlussfolgert werden kann, dass im Identifikationsprozess dieses Modellparameters Fremdeinflüsse zwar nicht ausgeschlossen werden können, aber eine vergleichsweise untergeordnete Rolle spielen. Damit hat sich die Identifikation dieses Modellparameters auf Basis der relativ gut bestimmbar Zustandsgrößen der Gasphase bei der Verifikation des Prozessmodells als vorteilhaft erwiesen.

Die in der Fachliteratur angegebenen Werte weisen eine geringere Größenordnung auf. Ein direkter Vergleich ist durch die verschiedenen anlagentechnischen Randbedingungen nicht möglich. Eine Abschätzung dieses Modellparameters auf Basis physikalischer Gesetzmäßigkeiten ist aufgrund der nicht exakt genug beschreibbaren Zusammenhänge im Zusammenwirken von Gasaustrag, Durchmischung und rheologischen Substrateigenschaften nur eingeschränkt möglich.

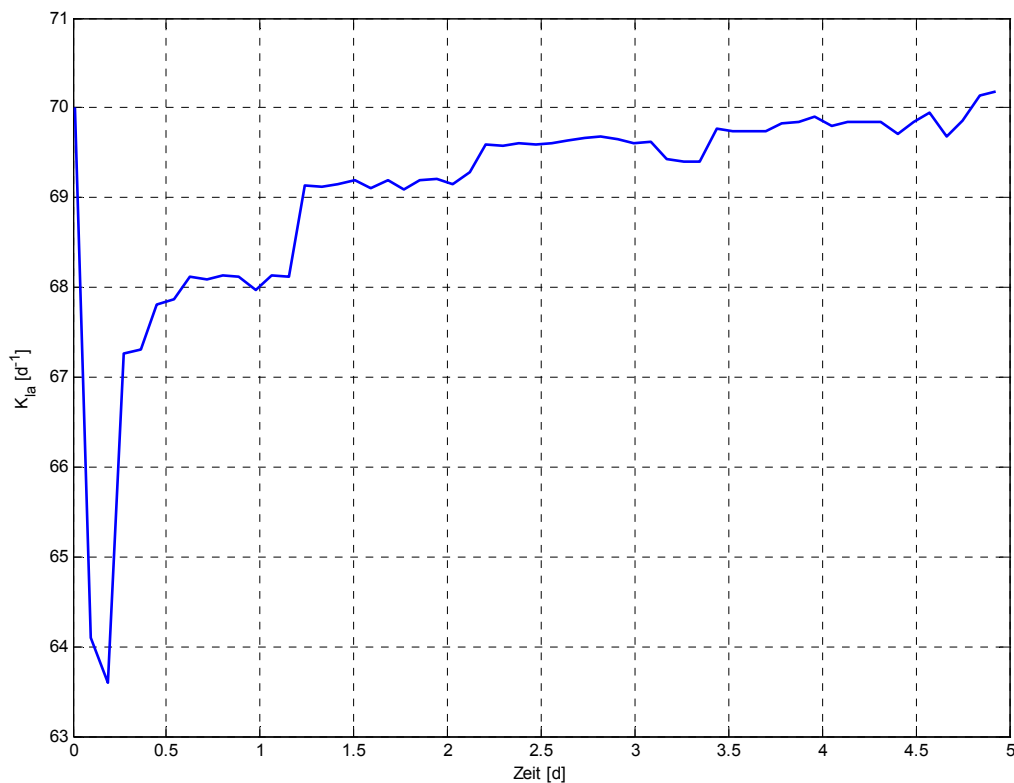


Abbildung 4-7: Verlauf des identifizierten Modellparameters K_{la} (Startwert $70 d^{-1}$)

4.4.4 Simulation der Prozesseingangsgrößen

Die entwickelte Struktur zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen ermöglicht ausgehend von einem definierten Anfangszustand die Rekonstruktion der Eingangsgrößen auf Basis der Prozessmessgrößen und der daraus geschätzten Prozesszustandsgrößen. Diese Möglichkeit stellt einen entscheidenden Qualitätssprung im Vergleich zu den Prozessmodellen entsprechend des Stands der Technik dar und ist eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz des Prozessmodells unter praxisrelevanten Bedingungen.

Wie die Verläufe in Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 zeigen, erfolgt die Berechnung der Prozesseingangsgrößen quantitativ und qualitativ mit einer den Vergleichsdaten entsprechenden und damit hinreichenden Genauigkeit. In Bezug auf die Größenordnung ist aber auch in diesem Fall keine eindeutige Bewertung der berechneten Konzentrationen möglich.

Die berechneten Schwankungen in der Zulaufkonzentration des TIC (Abbildung 4-8 – links) und des Sulfids (Abbildung 4-9 – rechts) sind aus prozesstechnischer Sicht nicht erklärbar. Eine Ursache hierfür liegt in der Methodik des Berechnungsprozesses begründet. Die Berechnung der Eingangsgrößen durch das Schließen der Stoffbilanz führt dazu, dass sich Schwankungen in den Prozessmessgrößen auf diese Weise auswirken. Unter Umständen ist nur die Angabe eines Konzentrationsbe-

reichs, in dem eine Prozesseingangsgröße liegt möglich. Eine detailliertere Analyse dieser Problematik kann im Ergebnis Versuchsreihe 1 nicht erfolgen. Dafür sind weitere Untersuchungen zur Anwendung des Prozessmodells am Realstoffsystm in Verbindung mit den dargestellten Analysemethoden notwendig. Eine Fortführung dieser Diskussion erfolgt deshalb im Kapitel 4.5.4 im Rahmen der Auswertung für die Versuchsreihe 2.

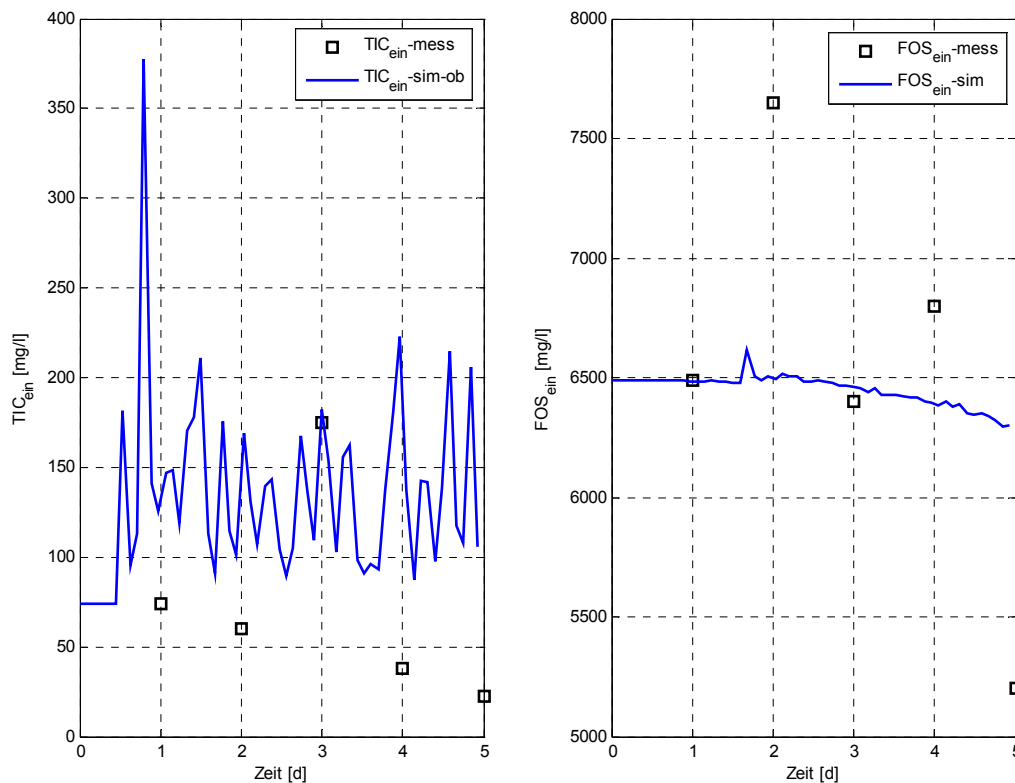


Abbildung 4-8: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgrößen der Flüssigphase TIC (links) und flüchtige organische Säuren (rechts),

Die berechnete Zulaufkonzentration für den Schwefelwasserstoff liegt auch bei den Prozesseingangsgrößen vergleichsweise sehr weit über den gemessenen Konzentrationen (Abbildung 4-9 – links). In der berechneten Konzentration ist der gebundene organische Schwefel enthalten, der durch die biologischen Prozesse im Fermenter zu Schwefelwasserstoff umgewandelt wird. Da gebundener organischer Schwefel analytisch nicht erfasst wurde, erscheinen diese Abweichungen plausibel. Die Zulaufkonzentration für Stickstoff wird mit guter Genauigkeit berechnet (Abbildung 4-9 – links).

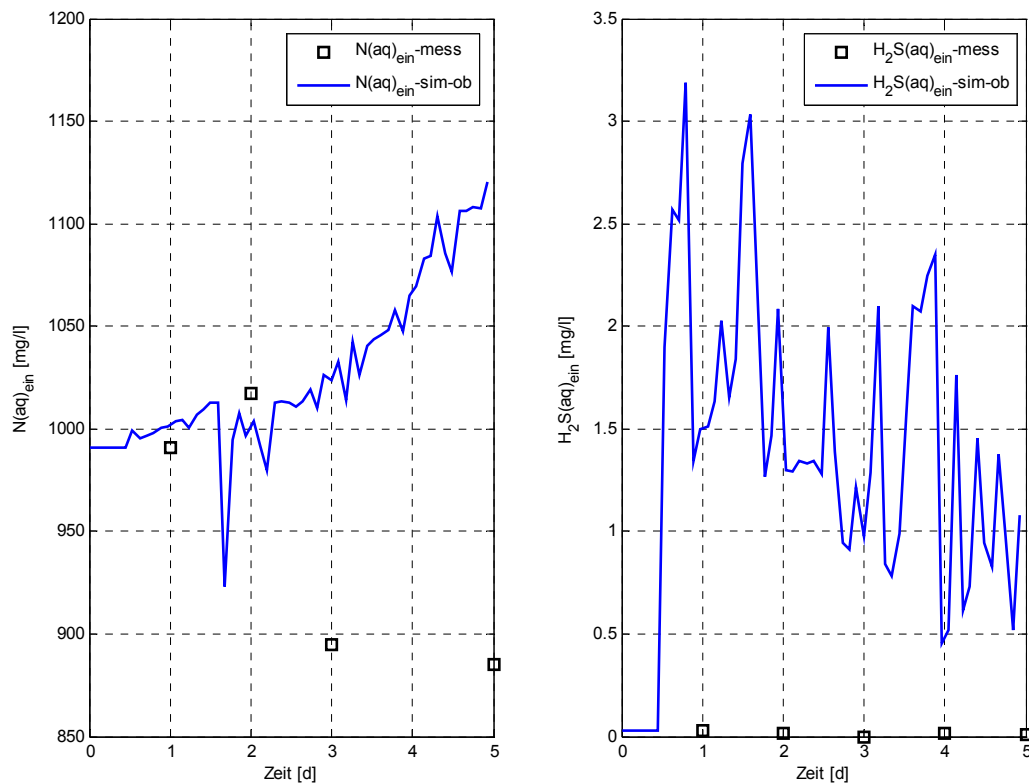


Abbildung 4-9: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgrößen der Flüssigphase Gesamtstickstoff (links) und Schwefelwasserstoff (rechts)

Der berechnete Verlauf des organischen Trockensubstanzgehalts im Zulauf liegt zentral im Streubereich der analytisch bestimmten Werte (Abbildung 4-10) und wird mit einer den Vergleichsdaten entsprechenden, hinreichenden Genauigkeit durch das Prozessmodell wiedergegeben.

Der in Abbildung 4-11 dargestellte Verlauf für die berechnete Zulaufkonzentration der am anaeroben Abbau beteiligten Bakteriengruppen erscheint plausibel. Der pH-Wert des Zulaufs liegt zwischen 3,89 und 4,32 (vgl. Tabelle 3-4). Unter diesen Bedingungen ist zu erwarten, dass im Wesentlichen hydrolysierende Mikroorganismen (X_0) in den Fermenter eingetragen werden. Des Weiteren deckt sich eine positive Mikroorganismenkonzentration im Zulauf mit den Erfahrungen von Anlagenbetreibern, dass der Einsatz von Klärschlamm stabilisierende Wirkung auf die biologischen Abbauprozesse in Biogasanlagen hat. Eine Ursache für den spontan ansteigenden Verlauf liegt in den Startwerten begründet ($X_{i-ein} = 0$). Eine Interpretation der berechneten Konzentrationen ist auf prozesstechnischer Ebene jedoch nicht möglich.

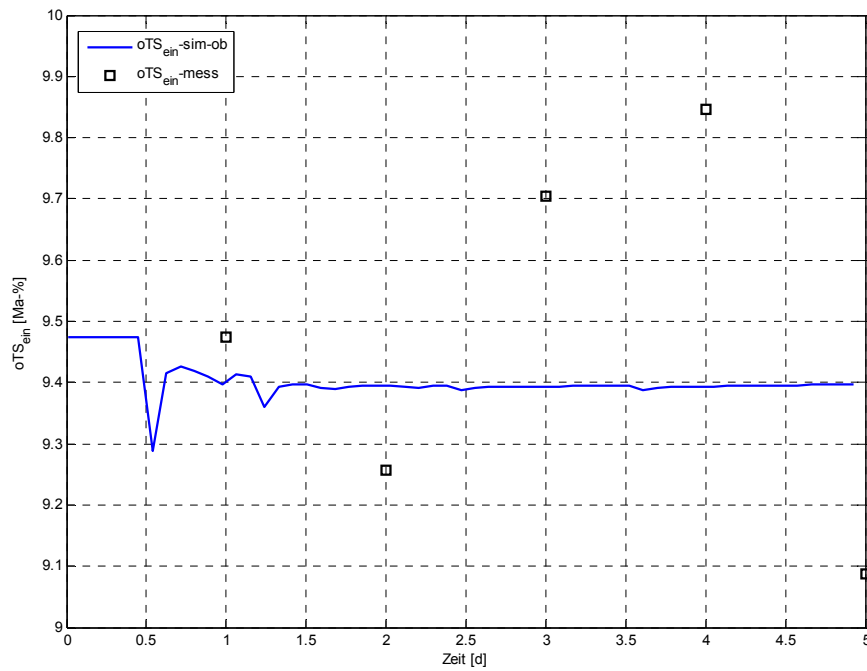


Abbildung 4-10: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgröße oTS

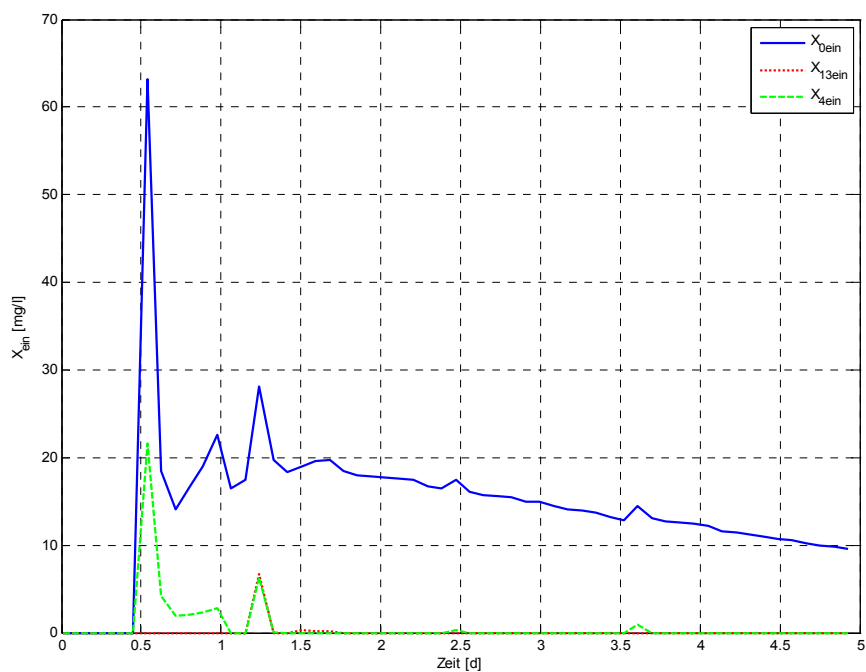


Abbildung 4-11: Berechneter Verlauf der Prozesseingangsgrößen Bakterienkonzentrationen

Nachfolgend erfolgt die Auswertung der Simulationsergebnisse in Bezug auf die Methodik der Prozesszustands- und Parameterschätzung und die Zielstellung dieser Arbeit.

4.4.5 Auswertung der Prozesszustands- und Parameterschätzung

Die in Abbildung 4-1 dargestellte, zweistufige Methodik der Prozesszustands- und Parameterschätzung konnte am Realstoffsystm erfolgreich validiert werden. Alle Verläufe der zur Prozessidentifikation herangezogenen Prozessmessgrößen wurden im Gegensatz zu der Systemlösung ohne das erweiterte Kalman-Filter mit sehr guter Genauigkeit rekonstruiert. Die auf dieser Basis geschätzten Verläufe der Zustandsgrößen bilden die Prozessdynamik mit einer den Vergleichsdaten entsprechenden, hinreichenden Genauigkeit ab.

Die Konvergenz des erweiterten KALMAN-Filters im Verlauf der Prozesssimulation sowie die Struktureigenschaften des Zustandsraummodells in Bezug auf die Beobachtbarkeit und Steuerbarkeit sind in Abbildung 4-12 dargestellt. Die im oberen Diagramm dargestellten Verläufe zeigen die absoluten Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Prozessmessgrößen, die zur Prozessidentifikation herangezogen worden sind.

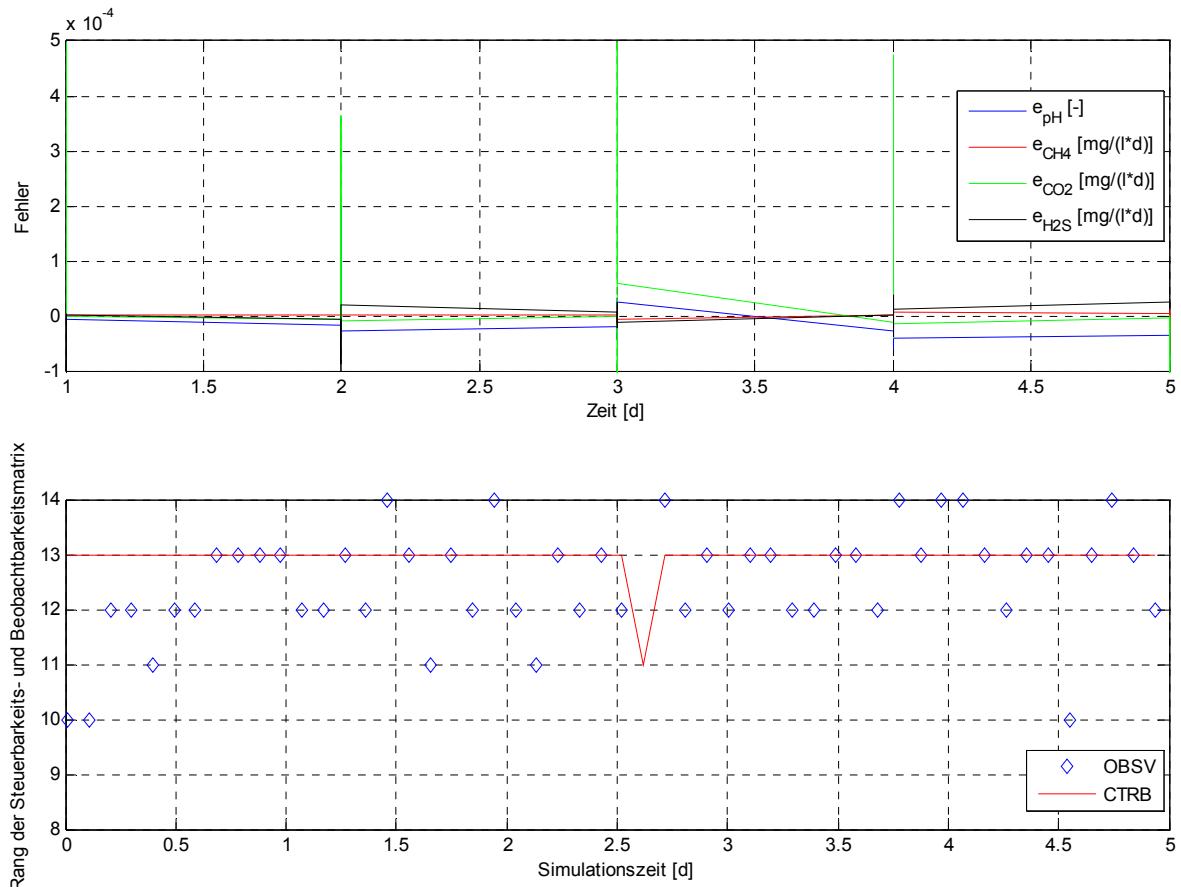


Abbildung 4-12: Oben: Verlauf der Abweichungen zwischen den mittels dem erweiterten KALMAN-Filter berechneten Prozessmessgrößen und den Messwerten; Unten: Rang der Beobachtbarkeitsmatrix (OBSV) und Steuerbarkeitsmatrix (CTRB) im Verlauf der Simulation

Die Matrizen des Zustandsraummodells zur Feststellung der Beobachtbarkeit und Steuerbarkeit haben den Rang, der der Ordnung des Zustandsraummodells entspricht. Hat die Beobachtbarkeitsmatrix vollen Rang, sind alle Zustandsgrößen beobachtbar. Hat die Steuerbarkeitsmatrix vollen Rang, können alle Zustandsgrößen von Außen beeinflusst bzw. gesteuert werden. Voller Rang entspricht in diesem Fall Rang 14, da im Zustandsraummodell 10 Zustandsgrößen und 4 Parameter enthalten sind. Der Grund für Rang < 14 liegt in der Erweiterung des Zustandsvektors um den Parametervektor. Der zu identifizierende Parameter K_{la} wird im Zustandsraummodell als Konstante behandelt. Eine äußere Beeinflussung durch Steuergrößen ist mit der gewählten Modellstruktur nicht möglich. Hierfür wären der zeitliche Verlauf der Durchmischung und die anlagenspezifische Durchmischungsintensität als Einflussgrößen auf den Stoffübergangskoeffizienten in das Prozessmodell zu integrieren, was in Bezug auf die Zielstellung dieser Arbeit als nicht effizient erscheint. Eine ausführliche Diskussion dieser Problematik erfolgte bereits in Kapitel 2.4.3. Die mikrobiellen Wachstumsraten gehen mit den kinetischen Modellansätzen in das Zustandsraummodell ein, so dass diese Zustände aus mathematischer Sicht steuerbar sind.

Die Beobachtbarkeitsmatrix des linearisierten Prozessmodells hat aus den gleichen Gründen wie die Steuerbarkeitsmatrix keinen vollen Rang. Die in jedem Zeitschritt durchgeführte KALMAN-Zerlegung führt jedoch zu einem numerisch stabilen Prozess der Zustandsschätzung.

4.4.6 Schlussfolgerungen aus der Prozesssimulation für Versuchsreihe 1

Die berechneten Verläufe zeigen, dass im Gegensatz zu den Prozessmessgrößen keine exakte Rekonstruktion der analytisch bestimmten Zustandsgrößen der Flüssigphase erfolgt. Das kann auch nicht erwartet werden, da die Qualität von Daten, die aus der chemischen Analyse des Fermenterinhalt resultieren, durch systematische und zufällige Fehler beeinträchtigt ist. Unter Beachtung der in Kapitel 4.1 formulierten Genauigkeitsanforderung kann die Verifizierung der in dieser Arbeit entwickelten Systemlösung als erfolgreich betrachtet werden. Im Ergebnis der Versuchsreihe 1 ist damit die prinzipielle Eignung der entwickelten Systemlösung zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen festzustellen.

Voraussetzung für die Anwendung ist die Identifikation von Prozessparametern mit hoher Sensitivität in Bezug auf die Berechnungsergebnisse. Die daraus resultierende Notwendigkeit, ständig aktuelle Messdaten der Gasphase und des pH-Werts zur Verfügung zu stellen, führt in der Praxis jedoch nicht zu einer Beeinträchtigung der Anwendbarkeit, da die kontinuierliche oder quasikontinuierliche Überwachung dieser Zustandsgrößen in großtechnischen Biogasanlagen dem Stand der Technik entspricht.

Das nachfolgende Kapitel enthält die Darstellungen zur Nachrechnung und Auswertung der Versuchsreihe 2. Im Ergebnis soll die Anwendbarkeit der Systemlösung unter Bedingungen verifiziert werden, wie sie an Biogasanlagen im technischen Maßstab allgemein vorgefunden werden.

4.5 Prozesssimulation für Versuchsreihe 2

Die Prozesssimulation für die Versuchsreihe 2 erfolgt unter den im Kapitel 4.3 beschriebenen Randbedingungen. Im Folgenden werden die mit dem Prozessmodell berechneten Verläufe der Prozesszustandsgrößen, Prozesseingangsgrößen, Prozessmessgrößen und die identifizierten Modellparameter graphisch dargestellt und ausgewertet. Die analytisch bestimmten Messwerte sind ebenfalls in den Abbildungen enthalten.

Die Parameter- und Zustandsschätzung erfolgt entsprechend der Darstellungen in Kapitel 4.2. Die prinzipielle Eignung der entwickelten Methodik zur Prozessidentifikation konnte im Ergebnis der Versuchsreihe 1 festgestellt werden. Aus diesem Grund wird nachfolgend davon abgesehen, die Verläufe des ersten Schätzwerts und des zweiten, verbesserten Schätzwerts des Prozesszustands getrennt darzustellen.

Versuchsreihe 2 ist an einer landwirtschaftlichen Biogasanlage mit den in Tabelle 3-6 enthaltenen anlagentechnischen Randbedingungen durchgeführt worden. Die an der Anlage eingesetzten Entschwefelungsverfahren (biologische Luftentschwefelung und Eisenentschwefelung im Fermenter) werden in den Bilanzgleichungen des Prozessmodells berücksichtigt. Die mathematischen Grundlagen zur Bilanzierung von Verfahren zur Biogasentschwefelung sind ausführlich in [76] beschrieben. Die Berücksichtigung der Entschwefelungsverfahren erfolgt ausschließlich in den Gleichungen des nichtlinearen Prozessmodells und der ersten Stufe der Parameterschätzung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Korrektur des ersten Schätzwerts für den Systemzustand durch das erweiterte KALMAN-Filter erfolgt auf Basis der gemessenen Werte für die Gasphasenkonzentration von Schwefelwasserstoff, in denen der Einfluss der Entschwefelung prinzipbedingt enthalten ist. Für die Rekonstruktion der Eingangsgrößen stehen somit nur die mit dem nichtlinearen Prozessmodell berechneten Änderungen in den Zustandsgrößen zur Verfügung. Eine schematische Darstellung der Prozessidentifikation und Eingangsgrößenrekonstruktion unter Berücksichtigung der Biogasentschwefelung gibt Abbildung 4-13.

In den Legenden der Abbildungen wird für eine eindeutige Zuordnung der dargestellten Werte die folgende Nomenklatur verwendet:

mess:	in der Originalprobe analytisch bestimmter Wert
sim-ob:	zweiter verbesserter Schätzwert des Systemzustands durch Anwendung des erweiterten KALMAN-Filters (EKF) (ob: observer)
ein:	Prozesseingang
oE:	Schätzwert der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas, die sich ohne Entschwefelung einstellen würde

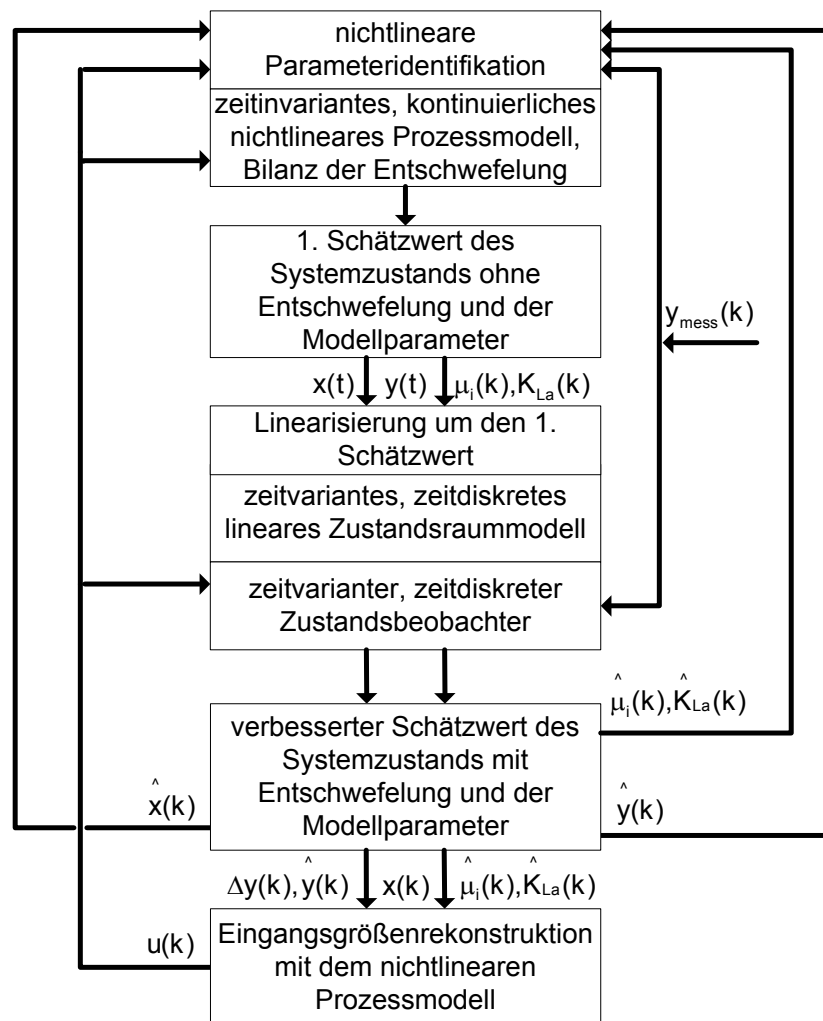


Abbildung 4-13: Zweistufige Prozessidentifikation unter Berücksichtigung der Entschwefelung

Die Festlegung der Startwerte für die Identifikation der mikrobiellen Wachstumsraten erfolgt mit der in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Vorgehensweise. Als Startwert für die Identifikation des Stoffübergangskoeffizienten hat sich ein Wert von 1 d^{-1} als zweckmäßig erwiesen. In diesem Fall ergibt sich eine aussagekräftige graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs. Bei der Wahl eines anderen, sinnvollen Startwerts ergeben sich nach einer kurzen Einschwingphase sehr ähnliche Verläufe.

Bis auf eine Ausnahme entsprechen die nicht in den Identifikationsprozess eingehenden Modellparameter denen des Kapitels 4.3.3. Um eine hinreichend genaue Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Größen zu erzielen, erwies es sich als notwendig, den Wert des Modellparameters $k_{4-\text{CO}_2}$ von 8 auf $20 \text{ mg}_{\text{CO}_2} / \text{mg}_{\text{Zellmasse}}$ zu erhöhen. Diese Anpassung reguliert den nicht explizit im Prozessmodell berücksichtigten Einfluss der verschiedenen Methanbildungsreaktionen auf Basis von Essigsäure bzw. Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Es ist zu vermuten, dass im Falle der Vergärung von Rindergülle die Methanbildung aus Essigsäure bevorzugt abläuft und weniger Kohlenstoffdioxid zur Methanbildung verbraucht wird.

4.5.1 Simulation des Prozessverlaufs in der Flüssigphase

Die gemessenen und berechneten Verläufe für den anorganischen Kohlenstoff (TIC), den organischen Stickstoff und Schwefelwasserstoff sowie die flüchtigen organischen Säuren sind in Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15 gegenübergestellt. Trotz des im Versuchszeitraum aufgetretenen Sprungs in der Prozessmessgröße Biogasvolumenstrom und der vergleichmäßigenden Wirkung der Gaszwischen-speicherung auf den Verlauf Gasphasenzusammensetzung werden die Prozesszustandsgrößen mit guter Genauigkeit durch das Prozessmodell beschrieben. Die berechneten Größen liegen in Versuchsreihe 2 näher an den analytisch bestimmten Konzentrationen als in Versuchsreihe 1. Die Unterschiede in den Substraten und den anlagentechnischen Randbedingungen könnten eine mögliche Ursache dafür sein.

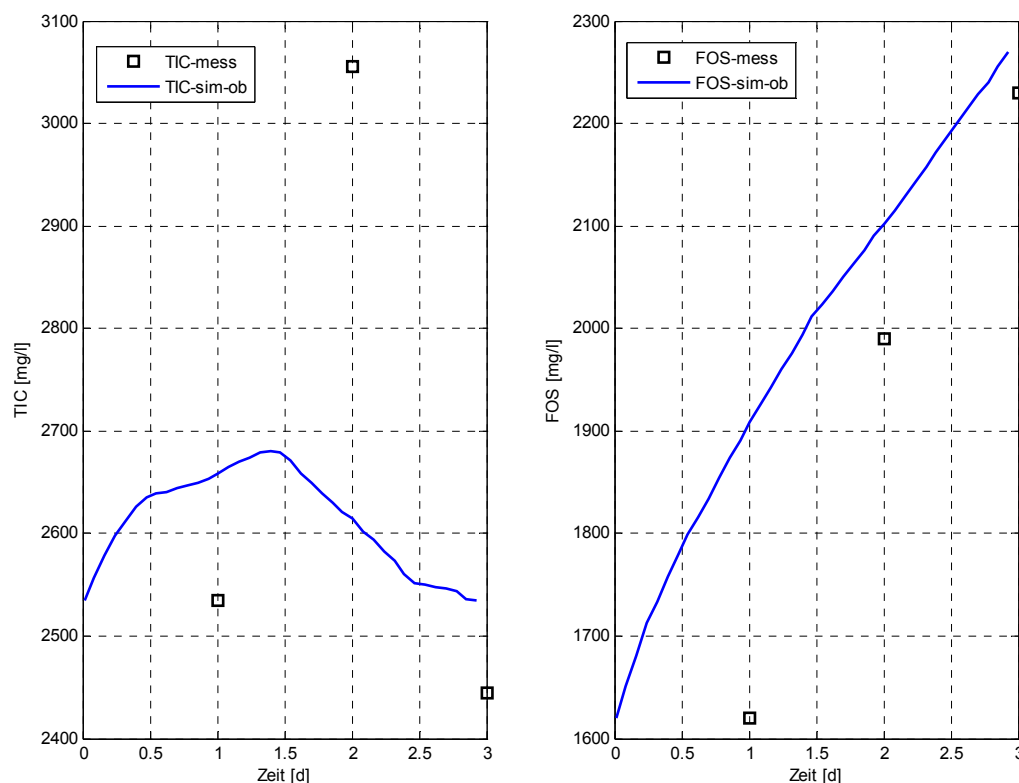


Abbildung 4-14: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesszustandsgrößen der Flüssigphase TIC (links) und flüchtige organische Säuren (rechts)

Die mit dem Prozessmodell berechneten Konzentrationen für Schwefelwasserstoff (Abbildung 4-15 – rechts) liegen analog zu Versuchsreihe 1 vergleichsweise weit über den gemessenen Größen und über dem Fehlertoleranzbereich. Auch in diesem Fall würde die in diesem Zusammenhang bereits diskutierte Ursache erhöhter Flüssigphasenübersättigung eine plausible Erklärung geben, eine abschließende Diskussion dieser Fragestellung ist jedoch unter Berücksichtigung der oben gemachten Darstellungen in dieser Arbeit nicht möglich.

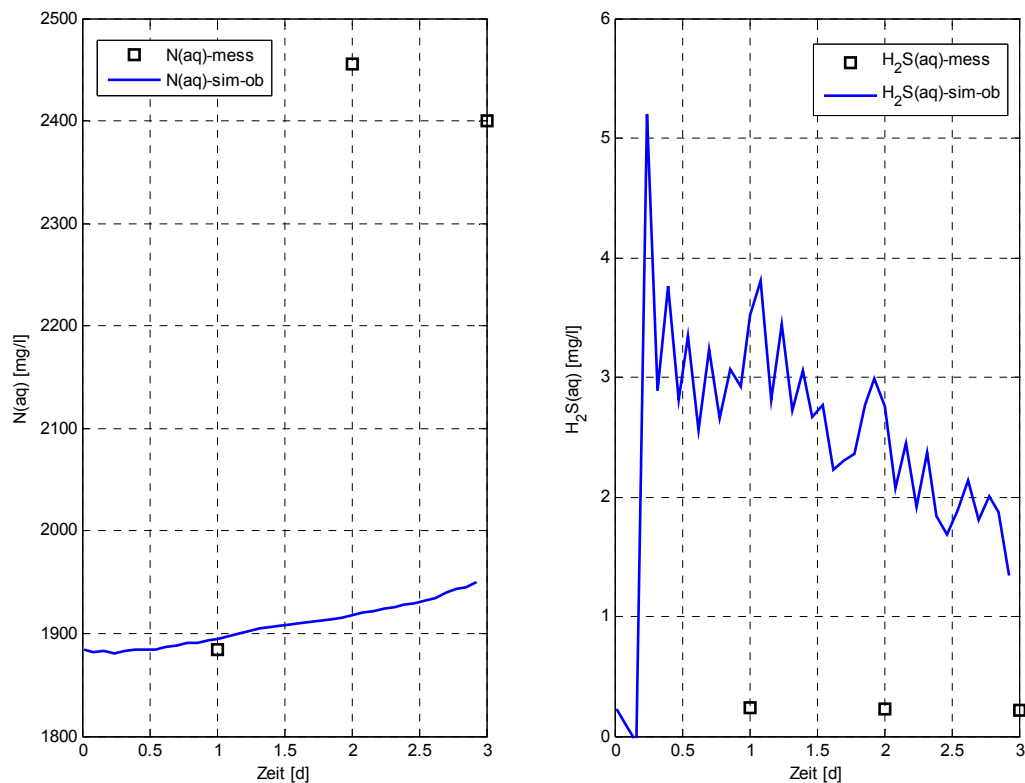


Abbildung 4-15: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesszustandsgrößen der Flüssigphase Gesamtstickstoff (links) und Schwefelwasserstoff (rechts)

In Versuchsreihe 1 konnte die mit dem Prozessmodell erreichbare Vorhersagegenauigkeit der Prozessgröße oTS-Gehalt nicht abschließend bewertet werden. Abbildung 4-16 - links zeigt den in Versuchsreihe 2 berechneten Verlauf dieser Größe in Relation zu den gemessenen Werten. Unter Beachtung der hohen Auflösung der Ordinatenachse ist festzustellen, dass der Verlauf mit einer den Vergleichsdaten entsprechenden, hinreichenden Genauigkeit mit den Messwerten übereinstimmt.

Die Prozessmessgröße pH-Wert wird mit guter Genauigkeit berechnet (Abbildung 4-16 - rechts). Die Abweichungen zu Beginn des Versuchszeitraums resultieren aus der Lernphase des erweiterten KALMAN-Filters. Der Algorithmus benötigt eine gewisse Einschwingzeit bis die KALMAN-Matrix in Abhängigkeit des spezifischen Problems konfiguriert ist.

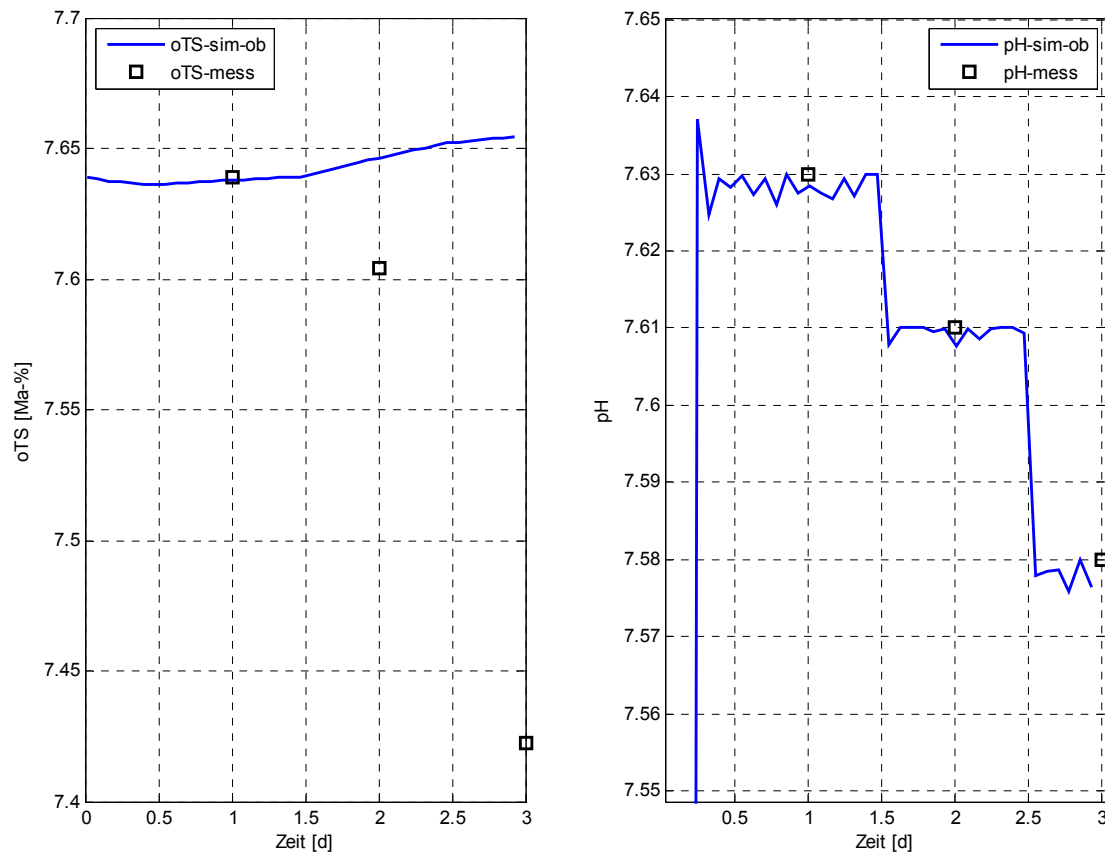


Abbildung 4-16: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesszustandsgröße oTS (links) und der Prozessmessgröße pH-Wert (rechts)

4.5.2 Simulation des Prozessverlaufs in der Gasphase

Die berechneten und gemessenen Verläufe der Prozessmessgrößen der Gasphase sind in Abbildung 4-17 dargestellt. Die Unstetigkeiten im Verlauf der Prozessmessgröße Biogasproduktion führen nicht zu Instabilitäten im Berechnungsprozess. Die Messgrößen werden im gesamten Versuchszeitraum sehr gut durch das Prozessmodell abgebildet. Die Leistungsfähigkeit der in dieser Arbeit entwickelten Methodik zur Prozessidentifikation ist damit auch unter praktischen Bedingungen nachgewiesen.

Durch die Berücksichtigung der Entschwefelung in den Bilanzgleichungen besteht die Möglichkeit die tatsächliche Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas zu berechnen (Abbildung 4-17). Dafür wurden Annahmen getroffen, die allerdings unter praktischen Bedingungen analytisch nicht verifizierbar sind. Eine messtechnische Bestimmung des tatsächlichen Schwefelwasserstoffgehalts im Biogas kann nur erfolgen, wenn die Entschwefelung abgeschaltet wird. Da dies aus Gründen der Betriebssicherheit nicht möglich ist, kann die mit dem nichtlinearen Prozessmodell berechnete Schwefelwasserstoffkonzentration, die sich ohne Entschwefelung einstellen würde, keiner quantitativen Bewertung unterzogen werden.

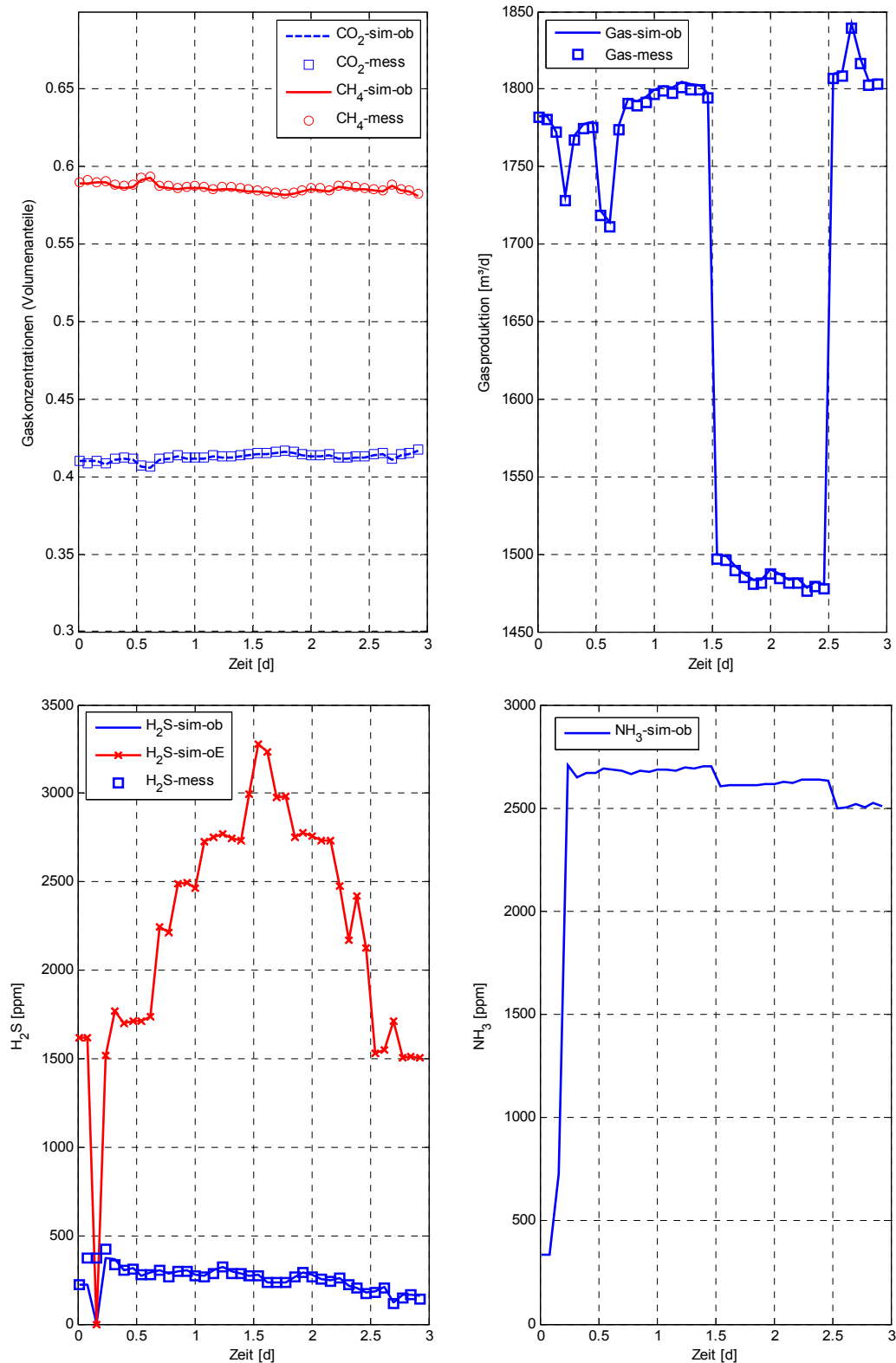


Abbildung 4-17: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozessmessgrößen CH_4 - und CO_2 -Konzentration (oben links), Volumenstrom Biogas (oben rechts), H_2S Konzentration mit und ohne Entschwefelung (oE) (unten links) und berechneter Verlauf der Ammoniakkonzentration (unten rechts)

4.5.3 Simulation des vollständigen Prozessverlaufs

In Abbildung 4-18 – links sind die berechneten Verläufe der mikrobiellen Wachstumsraten im Versuchszeitraum dargestellt. Die im Verlauf der Prozessmessgröße Biogasvolumenstrom aufgetretene Unstetigkeit ist im Berechnungsprozess durch die Anpassung der mikrobiellen Wachstumsraten kompensiert worden. Da in diesen Parametern bereits viele Einflüsse enthalten sind, die durch die bewusst einfach gewählte Modellstruktur unberücksichtigt bleiben und eine prozessbezogene Interpretation dadurch ohnehin nicht eindeutig möglich ist, kann dieser Effekt als positiv im Sinne der Zielstellung dieser Arbeit angesehen werden.

Eine prozesstechnische Interpretation des zeitlichen Verlaufs der berechneten Bakterienkonzentration ist nicht möglich.

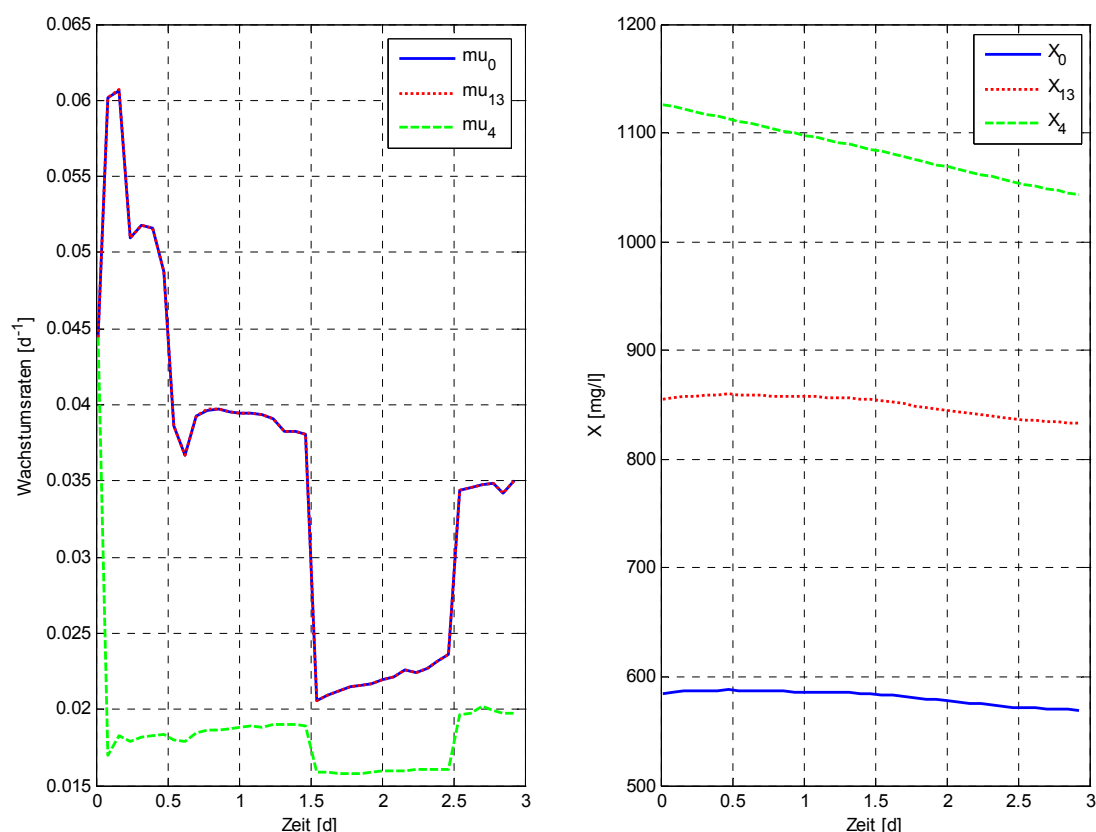


Abbildung 4-18: Berechneter Verlauf der mikrobiellen Wachstumsraten (links) und der Bakterienkonzentrationen (rechts)

Der berechnete Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten K_{La} ist unter Beachtung der hohen Auflösung der Ordinatenachse als konstant anzusehen (Abbildung 4-19). Es bestätigt sich die im Ergebnis von Versuchsreihe 1 getroffene Schlussfolgerung, dass Fremdeinflüsse im Identifikationsprozess dieses Parameters eine untergeordnete Rolle spielen. Im Verlauf der Simulationsexperimente wurde festgestellt, dass bei der Verwendung eines anderen, sinnvollen Startwerts für K_{La} sich bereits nach wenigen Berechnungsschritten ebenfalls ein Wert von $\approx 1 \text{ d}^{-1}$ einstellt. Der im Ver-

gleich zu Versuchsreihe 1 erwartungsgemäß geringere Wert bestätigt die in Kapitel 2.4.3 getroffene Aussage, dass der Stoffübergang in großen Anaerobreaktoren beeinträchtigt ist.

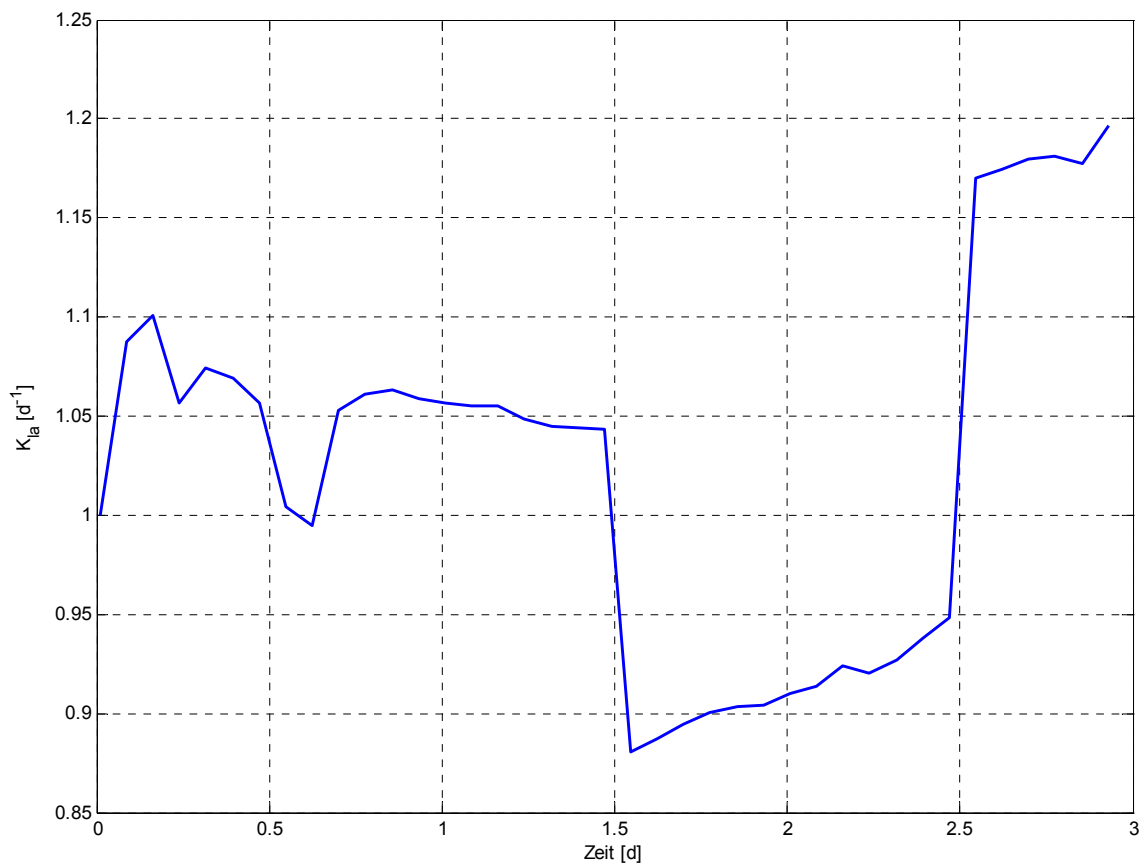


Abbildung 4-19: Verlauf des identifizierten Modellparameters K_{la} (Startwert $1 d^{-1}$)

4.5.4 Simulation der Prozesseingangsgrößen

Wie die Verläufe in Abbildung 4-20 und Abbildung 4-21 zeigen, erfolgt die Berechnung der Prozesseingangsgrößen quantitativ und qualitativ mit einer den Vergleichsdaten entsprechenden, hinreichenden Genauigkeit.

Der Verlauf der rekonstruierten Eingangsgröße TIC_{ein} ist im Gegensatz zum verifizierenden Experiment stetig. Die Vergleichsmäßigung der Prozessmessgrößen durch die Gasspeicherung wirkt sich in diesem Fall positiv auf die Berechnung der Prozesseingangsgrößen aus.

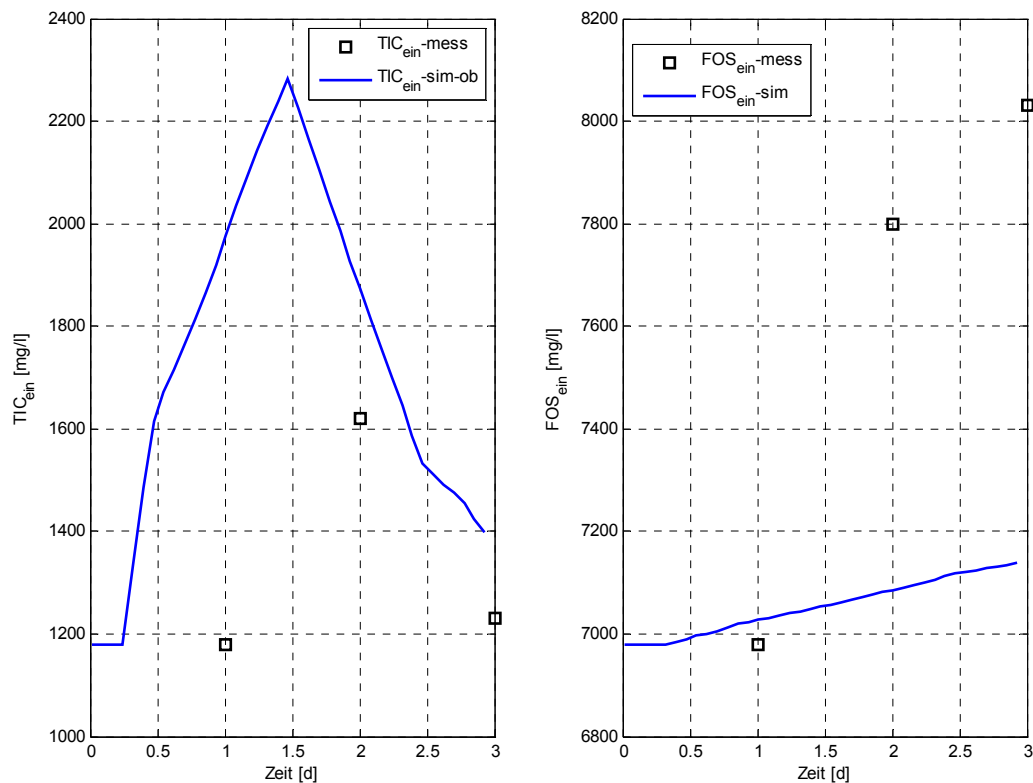


Abbildung 4-20: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgrößen der Flüssigphase TIC (links) und flüchtige organische Säuren (rechts)

Die starken Schwankungen im Verlauf der Prozesseingangsgröße $H_2S(aq)_{ein}$ treten auch in der Prozesssimulation für Versuchsreihe 2 auf und resultieren aus dem Einfluss der Entschwefelung (Abbildung 4-21 – rechts). Die Anwendung von Verfahren zur Datenglättung führt zu einer Vergleichmäßigung des Verlaufs. Der gestrichelte Funktionsgraph in Abbildung 4-21 – rechts veranschaulicht den aus 6 Datenpunkten gebildeten gleitenden Mittelwert der nicht geglätteten Berechnungsergebnisse.

Die geglättete Funktion der berechneten Zulaufkonzentration für den Schwefelwasserstoff liegt im Vergleich zu den anderen Zustandsgrößen auch in dieser Versuchsreihe weit über den gemessenen Konzentrationen. Die in diesem Zusammenhang bereits in Versuchsreihe 1 getroffene Feststellung, dass in die Berechnungsergebnisse auch der gebundene, analytisch nicht zu erfassende Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff eingeht, ist auch bei der Auswertung dieser Versuchsreihe zu berücksichtigen.

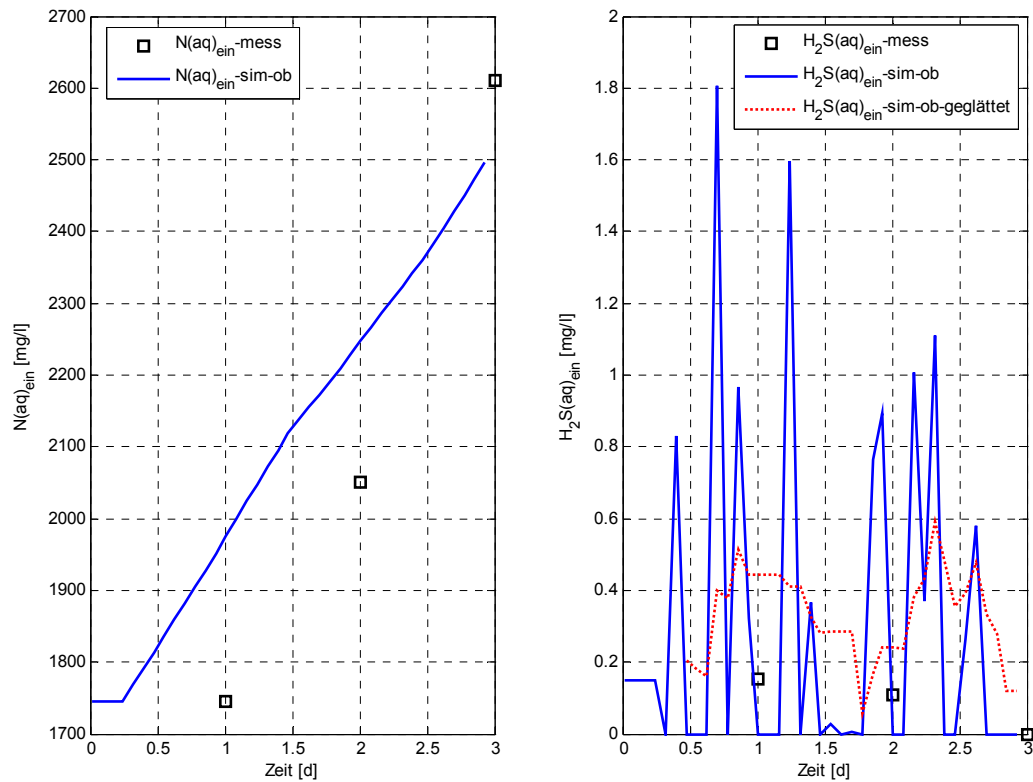


Abbildung 4-21: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgrößen der Flüssigphase Gesamtstickstoff (links) und Schwefelwasserstoff (rechts)

Der Verlauf des organischen Trockensubstanzgehalts im Zulauf stimmt unter Beachtung der hohen Auflösung der Ordinatenachse mit einer den Vergleichsdaten entsprechenden, hinreichenden Genauigkeit mit den Messwerten überein (Abbildung 4-22).

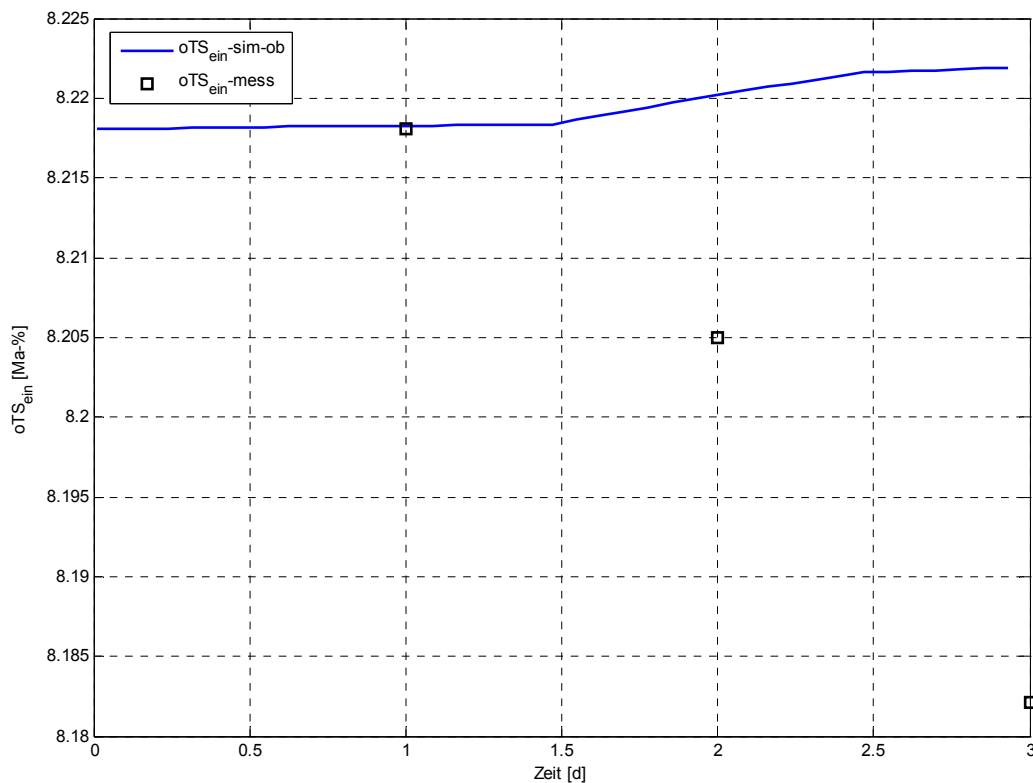


Abbildung 4-22: Berechneter und gemessener Verlauf der Prozesseingangsgröße oTS

Im nachfolgenden Kapitel werden aus den dargestellten Ergebnissen der Prozesssimulation für die Versuchsreihen 1 und 2 die Schlussfolgerungen in Bezug auf die Zielstellung dieser Arbeit gezogen.

4.6 Schlussfolgerungen aus der Prozesssimulation

Die Simulationsergebnisse der Versuchsreihen 1 und 2 erlauben den Schluss, dass das entwickelte Prozessmodell unter praktischen Einsatzbedingungen für die Zustandsbeobachtung an Biogasanlagen geeignet ist. Das Verhältnis zwischen dem Informationsgehalt der Prozessmessgrößen und der Prozessdynamik in großen Anaerobreaktoren ermöglicht die Rekonstruktion der Prozesszustands- und Prozesseingangsgrößen mit einer den Vergleichsdaten entsprechenden, hinreichenden Genauigkeit, die dem praktisch ausgerichteten Anwendungsziel der Systemlösung entspricht. Die Systemlösung ist in der Lage, große Sprünge im Verlauf der Prozessmessgröße Biogasvolumenstrom bei unveränderter Gaszusammensetzung durch geeignete Anpassung der Modellparameter richtig zu verarbeiten. Ohne Prozessidentifikation, d.h. bei ausschließlicher Verwendung von Werten aus der Literatur, können aus der Prozesssimulation der Methangärung ausschließlich qualitative Ergebnisse gewonnen werden. Die Komplexität der biologischen Prozesse, die große Anzahl unbekannter Modellparameter und insbesondere die nicht quantifizierbaren Einflüsse realer Effekte (z.B. Flüssigphasenübersättigung, nicht durchmischte Zonen im Fermenter, Kurzschlussströmungen, Anlagenstörungen) führen dazu, dass aus gegenwärtiger Sicht eine Modellierung des Prozesses ohne die Berücksichtigung

aktueller Messwerte für die Anwendung in der Praxis als ungeeignet angesehen werden kann.

Der in Kapitel 4.2 formulierte Anspruch, die modellgestützte Prozessidentifikation dahingehend zu entwickeln, das im Vergleich zu analytisch bestimmten Werten eine höhere Genauigkeit erzielt wird, kann im Ergebnis dieser Arbeit keiner vollständigen und damit abschließenden Bewertung unterzogen werden. Die unbekannte Genauigkeit der analytisch bestimmten Vergleichsdaten bedingt einen großen Toleranzbereich in der Genauigkeitsanforderung an die Größenordnung der Simulationsergebnisse. Ungeachtet dessen konnte der qualitative Nachweis erbracht werden, dass die entwickelte Systemlösung in der Lage ist, die unter praktischen Bedingungen gestellten Anforderungen zu erfüllen. Die Kombination aus leistungsfähigen Methoden zur Zustandsschätzung in Verbindung mit zuverlässig und verzögerungsfrei bestimmbar messbaren Messgrößen kann für massenbiotechnologische Anwendungsfälle unter der Voraussetzung des Substratüberschusses als geeignet angesehen werden. Damit ist insgesamt festzustellen, dass die in Kapitel 1.3 formulierte Zielstellung dieser Arbeit mit der entwickelten Systemlösung erreicht worden ist.

Für eine gute Übereinstimmung zwischen den Mess- und Modellwerten wurde der Modellparameter $k_{4\text{-CO}_2}$ in vorab durchgeführten Simulationsexperimenten an den spezifischen Anwendungsfall angepasst. Die vergleichsweise einfache Systemstruktur bedingt die Kalibrierung und gegebenenfalls Justierung des Prozessmodells an die Bedingungen des speziellen Einsatzfalls vor der Anwendung zur Zustandsbeobachtung. Im nachfolgenden Kapitel wird die Vorgehensweise bei der Anwendung der entwickelten Systemlösung zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen beschrieben.

5 Vorgehensweise bei der Anwendung der Systemlösung

Für eine Anwendung der Systemlösung müssen die in Kapitel 1.3 genannten anlagentechnischen Randbedingungen erfüllt sein. In diesem Fall ist die prinzipielle Vorgehensweise zur Zustandsbeobachtung abhängig von der Anlagenkonfiguration. Die Struktur des Prozessmodells setzt voraus, dass die Prozessmessgrößen und die Prozesszustandsgrößen in Relation zueinander stehen. Dies bedeutet für die praktische Anwendung, dass jedes zu bilanzierende Flüssigphasenvolumen eine separate Gaserfassung benötigt. Im Fall von Anlagenkonfigurationen, in denen das Biogas mehrere in Reihe geschaltete Fermenter passiert, kann nur der erste Fermenter sowie das gesamte Faulraumvolumen einer Zustandsbeobachtung unterzogen werden. Anlagenkonfigurationen, in denen eine separate Gaserfassung an jedem Fermenter vorgesehen ist, ermöglichen die Anwendung der Systemlösung auf jeden Fermenter sowie auf das gesamte Faulraumvolumen. Voraussetzung für die Bilanzierung mehrerer Fermenter sind dem Gasanalysator vorgelagerte Messstellenumschalter.

Die nachfolgenden Darstellungen beziehen sich auf ein definiertes Reaktionsvolumen (Flüssigphasenvolumen). Dabei ist es nicht von Bedeutung, ob dieses Reaktionsvolumen das gesamte oder nur einen Teil des Anlagenvolumens beinhaltet. Entscheidend ist die richtige Zuordnung von Prozessmessgrößen zu den entsprechenden Reaktionsvolumina.

5.1 Anlagenparameter

Nachfolgend aufgeführte Anlagenparameter werden für die Zustandsbeobachtung benötigt und sind im Fall der variablen Größen Druck und Temperatur vorteilhaft in den gleichen Intervallen wie die Prozessmessgrößen zu bestimmen:

- Temperatur in der Flüssigphase
- Absolutdruck im Gasraum
- Flüssigphasenvolumen, das in Relation zu den Prozessmessgrößen steht

Der Absolutdruck im Gasraum eines Biogasfermenters liegt im Allgemeinen wenige Millibar über dem Umgebungsdruck. Steht dieser Anlagenparameter als Messwert nicht zur Verfügung, führt eine sinnvolle Annahme in Relation zum maximalen Überdruck im Gasraum (Ansprechen der Überdrucksicherung) zu keiner wesentlichen Beeinträchtigung der Berechnungsergebnisse.

5.2 Prozessmessgrößen

Für die Anwendung der entwickelten Methodik zur Prozessidentifikation in Biogasanlagen sind die in Tabelle 2-8 enthaltenen Prozessmessgrößen kontinuierlich zu bestimmen. Die dafür benötigten Messgeräte (Volumenstromzähler, pH-Messgerät, Gasanalysator für die Gaskomponenten CH_4 , CO_2 , H_2S und O_2) gehören in der Regel zur messtechnischen Standardausrüstung an Biogasanlagen. Dabei ist es nicht

notwendig gleiche Abtastintervalle für die einzelnen Größen zu realisieren, so dass im Falle der pH- und Gasvolumenstrommessung manuell ablesbare Geräte genügen würden, deren Messwerte im Rahmen der Betriebsdatenerfassung vom Anlagenbediener aufzunehmen sind. Diese Option ist insbesondere für die nachträgliche Installation der Systemlösung an bestehenden Anlagen von Bedeutung.

Im Gegensatz dazu ist die Zusammensetzung der Gasphase mit höherer Auflösung zu bestimmen. Die Abtastzeit ist in Abhängigkeit von den anlagenspezifischen Prozessänderungsgeschwindigkeiten festzulegen. Voraussetzung für die zuverlässige Bestimmung der Prozessmessgrößen ist eine regelmäßige Kalibrierung und Justierung der eingesetzten Analysetechnik sowie die Anwendung von Plausibilitätstests zur Erkennung von Messfehlern. Eine ausführliche Diskussion dieser für die Qualität der Zustandsbeobachtung entscheidenden Thematik erfolgt in [76].

Weitere Messgrößen sind die Zulaufmenge, der pH-Wert des Zulaufs sowie bei Einsatz der Luftentschwefelung die zugeführte Luftmenge bzw. im Falle der Eisenentschwefelung die zugeführte Eisenmenge. Eine zusammenfassende Darstellung der für die Zustandsbeobachtung benötigten Messgrößen enthält Tabelle 5-1.

Tabelle 5-1: Messgrößen und deren Anwendung zur Zustandsbeobachtung

Messgröße	Anwendung zur Zustandsbeobachtung
Zusammensetzung der Gasphase	Prozessidentifikation und Rekonstruktion der Eingangsgrößen
Gasvolumenstrom pro Zeiteinheit	
pH-Wert im Fermenter	
pH-Wert des Zulaufs	Berechnung der Ausgleichsionenkonzentration K^+ im Zulauf
Zulaufmenge pro Zeiteinheit	Bestimmung der Durchflussrate D
bei Luftentschwefelung pro Zeiteinheit zugeführte Luftmenge	Korrektur der Stoffbilanz für Sulfid
bei Eisenentschwefelung pro Zeiteinheit zugeführte Eisenmenge	

Die mathematische Struktur des Prozessmodells verlangt, dass alle Mess- und Eingangsgrößen in bekannten mathematischen Zusammenhängen zu den berücksichtigten Prozesszustandsgrößen stehen müssen. Diese Bedingung führt zu der Einschränkung, dass Größen, die die genannte Voraussetzung nicht erfüllen, wie beispielsweise das Redoxpotenzial, nicht in die Systemstruktur integriert und damit auch nicht im Prozess der Zustandsbeobachtung berücksichtigt werden können.

5.3 Angangswerte, Justierung und Kalibrierung

Als Startwert für die Simulationsrechnung wird ein Datensatz benötigt, der die Konzentrationen der Prozesszustands- und der Prozesseingangsgrößen des Prozesses

zum Zeitpunkt $t=0$ enthält. Die folgenden Konzentrationen sind im Zulauf und im Fermenter zu bestimmen:

- organische Trockensubstanz (oTS)
- flüchtige organische Säuren
- anorganischer Kohlenstoff (TIC)
- Gesamtstickstoff
- Gesamtsulfid
- pH Wert

Die Rekonstruktion der Eingangsgrößen führt zu einer Erhöhung der Freiheitsgrade des Systems. Dies bedingt eine geeignete Wahl der Startwerte für die mikrobiellen Wachstumsraten und der Stoffübergangskoeffizienten. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, in Abhängigkeit von der Prozessdynamik 3 bis 5 Datensätze der oben genannten Zustandsgrößen des Prozesses und des Zulaufs zu bestimmen und auf Basis von Gleichung 2-45 geeignete Startwerte für die Prozesssimulation festzulegen, so dass der zeitliche Verlauf der analytisch bestimmten Größen mit einer Genauigkeit durch die Systemlösung rekonstruiert wird, die sich am konkreten Anwendungsziel und an der Genauigkeit der Messdaten orientiert. Dieser Vorgang ist gleichzusetzen mit einer Kalibrierung und Justierung des Prozessmodells an die Einsatzrandbedingungen. Im Einsatz sind in regelmäßigen Abständen und gegebenenfalls nach Prozessveränderungen (z.B. Substratumstellung) weitere Justierungen vorzunehmen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass eine Vergleichbarkeit der Analyseverfahren im Allgemeinen nicht gegeben ist. Werden weitere Datensätze zur Justierung bestimmt, ist immer das gleiche Analyseverfahren wie bei der Kalibrierung einzusetzen. Eine Quantifizierung der notwendigen Laboranalysen ist im Ergebnis dieser Arbeit nicht möglich, dafür sind Langzeitanwendungen unter repräsentativen Einsatzbedingungen notwendig.

5.4 Voraussetzungen für eine technische Realisierung

Voraussetzung für eine Anwendung der Systemlösung zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen sind Schnittstellen zum Anwender und zu den Datenerfassungssystemen der Prozessmessgrößen. Dafür sind die praktischen Randbedingungen der Datenerfassung zu ermitteln und die Anforderungen an die Primärdatenverarbeitung zu definieren:

- Ermittlung bzw. Festlegung von Erfassungsintervallen
- Entwicklung von Strategien zur Datenfilterung und Fehleranalyse
- Entwicklung von Methoden zur Datenarchivierung

Die Schnittstelle zwischen der Systemlösung und dem Anwender stellen Visualisierungsfunktionen und Eingabemöglichkeiten dar. Eine zielgruppenorientierte Benutzeroberfläche beinhaltet Konfigurationsmöglichkeiten für die Anpassung an praktische Einsatzrandbedingungen, insbesondere dem Grad der informationstechnischen Vernetzung und Schnittstellen zu konventioneller Anlagenüberwachungstechnik. Der Entwurf von Schnittstellen ist unter besonderer Berücksichtigung von den an Biogas-

anlagen eingesetzten Hard- und Softwarekomponenten durchzuführen. Diese nachfolgend notwendigen Entwicklungsschritte können mit den entsprechend des Stands der Technik verfügbaren Methoden realisiert werden und sind nicht mehr Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Entwicklung des Systems zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen wurde der Prozess der Methangärung in einem mathematischen Modell abgebildet. Dafür wurde unter dem Gesichtspunkt der Praxistauglichkeit eine geeignete Strategie entwickelt, die Komplexität des Modells und damit einhergehend die Anzahl der Modellparameter auf ein Mindestmaß zu beschränken, wobei aber die notwendige Vorhersagegenauigkeit garantiert sein muss. Das dazu notwendige Verständnis der komplexen Vorgänge des Prozesses wurde in einer umfangreichen Literaturstudie erarbeitet.

Die in die mathematische Beschreibung eingehenden Modellkonstanten sind nur eingeschränkt als gesichert zu betrachten, da die verfügbaren Literaturwerte sehr stark voneinander abweichen. Weiterhin ist es nicht oder nur mit erheblichem Aufwand möglich diese Modellparameter zu bestimmen. In den theoretischen Ausführungen des Kapitels 2 konnten Modellkonstanten ermittelt werden, deren Identifikation in jedem Fall anhand von Messdaten erfolgen muss. Um diese zu bestimmen, wurde eine zweistufige Vorgehensweise zur Prozessidentifikation auf Grundlage der KALMAN-Filtertechnik in Verbindung mit der Methode der kleinsten Quadrate entwickelt. Diese Methodik kann prinzipiell auf alle biologischen Prozesse angewendet werden, die die Voraussetzung des Substratüberschusses erfüllen.

Die entwickelte Systemstruktur ermöglicht die Bestimmung der Eingangsgrößen auf Basis der geschätzten Prozesszustandsgrößen. Diese Möglichkeit stellt einen entscheidenden Qualitätssprung in der Modellanwendung im Vergleich zu den bekannten Prozessmodellen dar und ist eine Grundvoraussetzung für den Einsatz der Systemlösung unter praktischen Bedingungen. Zur Prozessidentifikation werden ausschließlich Messgrößen verwendet, die standardmäßig an Biogasanlagen mit verzögerungsfreien Bestimmungsmethoden im Rahmen der Prozessüberwachung erfasst werden.

Das mathematische Modell und die Algorithmen zur Prozessidentifikation wurden in das Entwicklungswerkzeug MATLAB[®] implementiert. Mit Messwerten, die am Realstoffsystem bestimmt worden sind, wurde der Prozess der Methangärung für zwei spezielle Anwendungsfälle simuliert und einer Bewertung in Bezug auf die Qualität der Zustandsbeobachtung unterzogen. Die berechneten und analytisch bestimmten Verläufe stimmen mit einer Genauigkeit überein, die der Genauigkeit der Vergleichsdaten und den Anforderungen des praktisch ausgerichteten Anwendungsziels der Systemlösung entspricht. Quantitativ konnten sehr gute Übereinstimmungen bei den berechneten und gemessenen Größen der Gasphase festgestellt werden. Die Größenordnung der berechneten Flüssigphasenkonzentrationen wurde kritisch diskutiert. Vor einer abschließenden Bewertung sind jedoch umfangreiche Untersuchungen mit dem Ziel der Quantifizierung der Genauigkeit und Zuverlässigkeit von chemischen Analysemethoden speziell bei der Anwendung auf das Stoffsystem der Methangärung durchzuführen. Da es sich hierbei um eine fachlich eigenständige Problematik handelt, konnte eine solche Untersuchung nicht Bestandteil dieser Arbeit sein. Jedoch ist die Erkennung dieses Problems als ein Ergebnis dieser Arbeit zu sehen.

Die in dieser Arbeit entwickelte Strategie zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen auf der Grundlage von verzögerungsfrei bestimmbar messbaren Messgrößen konnte erfolgreich am Realstoffsystm unter Praxisbedingungen verifiziert werden. Damit besteht die Möglichkeit einer hoch aufgelösten Bestimmung von nicht messbaren bzw. nicht verzögerungsfrei bestimmbar Zustands- und Eingangsgrößen des Prozesses, die eine hohe Relevanz für die Entscheidungsfindung innerhalb der Prozessführung besitzen. Die in dieser Arbeit entwickelte Systemlösung zur Zustandsbeobachtung stellt damit eine Weiterentwicklung des Stands der Technik in folgenden Punkten dar:

1. Unter Beachtung der wirtschaftlichen Randbedingungen der Biogastechnologie erfolgt die Zustandsbeobachtung unter Nutzung von standardmäßig an Biogasanlagen verfügbarer Messtechnik.
2. Der Einsatz der entwickelten Systemlösung zur Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen ist unter praktischen Bedingungen möglich. Der infolge Biogasentschwehlung, Gaszwischenlagerung und Leistungssteuerung des BHKW auftretende Informationsverlust von Messdaten führt nicht zu einer Beeinträchtigung der Anwendbarkeit der Systemlösung.
3. Für den Einsatz der Systemlösung müssen die Substrateigenschaften nicht bekannt sein. Die Struktur der Algorithmen wurde dahingehend entwickelt, dass die benötigten Eigenschaften im Identifikationsprozess ermittelt werden können.
4. Die in dieser Arbeit entwickelte Methodik zur Prozessidentifikation lässt sich prinzipiell auf alle biologischen Prozesse anwenden, die die Voraussetzung des Substratüberschusses erfüllen.

Die Struktur des Prozessmodells bedingt, dass die Prozessmessgrößen in bekannten mathematischen Zusammenhängen zu den Zustandsgrößen stehen müssen. Indirekte Parameter, wie beispielsweise das Redoxpotenzial, die diese Voraussetzung nicht erfüllen, können nicht für die Prozessidentifikation genutzt werden.

Für die technische Realisierung der Zustandsbeobachtung in Biogasanlagen sind die entwickelten Algorithmen nachfolgend in ein Gesamtkonzept, bestehend aus den Modulen Datenerfassung, Datenverdichtung und Datenarchivierung zu integrieren. Dieses System ermöglicht es Betreibern von Biogasanlagen auf Basis von standardmäßig an den Anlagen verfügbaren Messsystemen den Prozess stabil zu führen und kontinuierlich zu verbessern. Die Rekonstruktion der Zustandsgrößen im Zulauf erlaubt die Charakterisierung der Substratqualität und darauf aufbauend die Entwicklung und Bewertung von Strategien zur Substratdosierung und Substratkonditionierung. In Forschung und Entwicklung kann die für die Bestimmung der Prozesszustandsgrößen notwendige Identifikation von Prozess- und Anlagenparametern, insbesondere der mikrobiellen Wachstumsraten und des Stoffübergangskoeffizienten, zu Erkenntniszuwächsen führen, die aus der Integration der Systemlösung in den Betrieb von Versuchsanlagen resultieren. Weitere potenzielle Anwender sind Planer von Biogasanlagen. Die problemlose Adaption der Systemlösung an herkömmliche Prozessüberwachungssysteme im Biogasbereich führt zu einem technischen und wirtschaftlichen Vorsprung gegenüber dem Stand der Technik. Perspektivisch kön-

nen die im Einsatz gewonnenen Erkenntnisse zur Verbesserung der Datengrundlagen für die Anlagenplanung und Substratkonditionierung beitragen.

Ein weiteres, wichtiges Anwendungsgebiet ist die Nutzung im Entwurfsprozess von Prozessregelungssystemen für Biogasanlagen. Bei Anwendung des Zustandsregelungskonzepts würde eine direkte Einbindung der Systemlösung in das Steuerungssystem erfolgen. Das Prozesssteuerungssystem muss auf einem Entscheidungssystem basieren, dass sowohl die kausalen Wechselwirkungen zwischen den Zustandsgrößen und den Steuergrößen, als auch die Einbeziehung von Expertenwissen berücksichtigt. Diese strukturellen Anforderungen können von unscharfen Regelsystemen erfüllt werden, die als Basis der Prozessteuerung für die Flüssigvergärung prinzipiell geeignet sind. Als weiterer Vorteil dieser Regelsysteme ist hervorzuheben, dass sie sich sowohl durch die Auswertung von Prozessdaten, als auch durch die Analyse von Expertenwissen konstituieren lassen. Fortschritte auf dem Gebiet der Ermittlung von Prozessparametern können ohne einen Strategiewechsel zur weiteren Verbesserung herangezogen werden. Auf dieser Grundlage ist auch die Einbeziehung von indirekten Parametern in das Spektrum der Entscheidungsgrößen möglich, die mit der vorliegenden Systemlösung zur Zustandsbeobachtung nicht berücksichtigt werden können, wie z.B. das Redoxpotenzial. Damit können auf Basis des aktuellen Prozesszustands Dosierempfehlungen generiert werden, um so noch intensiver ungenutzte Kapazitäten von nachwachsenden Rohstoffen auszuschöpfen.

7 Quellenverzeichnis

- [1] Alves, S. S.; Maia, C. I.; Vasconcelos, J. M. T.: *Gas-liquid mass transfer coefficient in stirred tanks interpreted through bubble contamination kinetics*, Chemical Engineering and Processing 43, Pp. 823-830, 2004
- [2] Andrews, J. F.; Asce, M.: *Dynamic Model of the Anaerobic Digestion Process*, Journal of Sanitary Engineering Division Vol. 95 (1969), 95-117
- [3] Angelidaki, I.; Ellegaard, L.; Ahring, B. K.: *A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition*, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 42 (1993), 159-166
- [4] Angelidaki, I.; Ellegard, L.; Ahring, B.K.: *A Comprehensive Model of Anaerobic Bioconversion of Complex Substrates to Biogas*, Biotechnology and Bioengineering Vol. 63 No. 3 (1999), 363-37
- [5] Antsaklis, P. J.; Michel, A. N.: *A Linear Systems Primer*, Birkhäuser Boston, 2007
- [6] Aplevich, J. D.: *The Essentials of Linear State-Space Systems*, John Wiley & Sons, 2000
- [7] Bastin, G.; Dochain, D.: *On-line Estimation and Adaptive Control of Bioreactors*, ELSEVIER, 1990
- [8] Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft: *Sicherung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*, Juni 2007
- [9] Bello-Mendoza, R.; Sharratt, P. N.: *Modelling the Effects of Imperfect Mixing on the Performance of Anaerobic Reactors for Sewage Sludge Treatment*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 71, (1998), 121-130
- [10] Bernard, O. et al.: *Dynamical Model Development and Parameter Identification for an Anaerobic Wastewater Treatment Process*, Biotechnology and Bioengineering Vol. 75 No. 4 (2001), 424-438
- [11] Beteau, J. F. et. al.: *Model Based Selection of an Appropriate Control Strategy Application to an Anaerobic Digester*, Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems Vol 5 No. 4 (1999), 372-389
- [12] Beutler, D.; Renon, H.: *Representation of $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, and $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Vapor-Liquid Equilibria*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol 17, No. 3, Pp 220 – 230, 1978
- [13] Bidlingmaier, W.: *Biologische Abfallverwertung*, Eugen Ulmer GmbH & Co., 2000
- [14] Bieberach, M. M.: *Mathematische Modellierung der Methangärung*, VDI Fortschritt-Bericht, Reihe 14 Nr. 28, 1986
- [15] Bliefert, C.: *PH-Wert-Berechnungen*, Verlag Chemie, 1978
- [16] Blumensaat, F.: *Modellierung einer zweistufigen Faulungsanlage auf Basis des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM 1)*, Technische Universität Dresden, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Diplomarbeit, 2002
- [17] Börschel, S.: *Untersuchungen zur Prozessbeschreibung der Methangärung*, Diplomarbeit TU-Dresden, 2007
- [18] Brammer, K.; Siffling, G.: *Stochastische Grundlagen des Kalman-Bucy-Filters – Wahrscheinlichkeitsrechnung und Zufallsprozesse*, 3. Auflage, R. Oldenburg Verlag, 1990
- [19] Brauer, H.: *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmung*, Verlag Sauerländer, 1971

- [20] Brauer, H.; Mewes, D.: *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktion*, Verlag Sauerländer 1971
- [21] Brunn, L.; Dornack, C.; Bilitewski, B.: *Übertragbarkeit von labortechnischen Untersuchungen auf den Betrieb einer Großanlage*, In: Beiträge zu Abfallwirtschaft/ Altlasten Band 46, Schriftenreihe des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten, Technischen Universität Dresden, 5. Fachtagung Anaerobe biologische Abfallbehandlung – Entwicklungen, Nutzen und Risiken der Biogastechnologie, 2. Auflage 2007
- [22] Bryers, J. D.: *Structured Modelling of the Anaerobic Digestion of Biomass Particulates*, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 27, 1985 (638 - 649)
- [23] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: *Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2007*, Stand: 12. März 2008
- [24] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: *Monitoring zur Wirkung des novellierten Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse*, Endbericht 2007
- [25] Catlin, D. E.: *Applied Mathematical Sciences Volume 71 – Estimation, Control and the Discrete Kalman Filter*, Springer-Verlag, 1989
- [26] Dochain, D.: *Bioprocess Control*, Iste Ltd, 2008
- [27] Edwards, T. J.; Maurer, G.; Newman, J.; Prausnitz, J. M.: *Thermodynamics of Aqueous Solutions containing Volatile Weak Elektolytes*, AIChE Journal, Vol 21, No. 2, Pp. 248 – 259, March 1975
- [28] Edwards, G.; Newman, J.; Prausnitz, J. M.: *Vapor-Liquid Equilibria in Multi-component Aqueous Solutions of Volatile Weak Elektolytes*, AIChE Journal, Vol 24, No. 6, Pp. 966 – 976, November 1978
- [29] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: *Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung*, 2004
- [30] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: *Trockenfermentation – Stand der Entwicklungen und weiterer F+E-Bedarf*, Gülzower Fachgespräche, Band 24, 2006
- [31] Fratzscher, W.; Picht, H.-P.: *Stoffdaten und Kennwerte der Verfahrenstechnik*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1983
- [32] Frederick, D.; Chow, J.: *Feedback Control Problems using MATLAB® and the Control Systems Toolbox*, Brooks / Cole Publishing Company, 2000
- [33] Friedmann, H.: *Die mikrobiologische Methanbildung unter erhöhtem Druck*, Berichte VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 336, 1993
- [34] Fossard, A. J.; Normand-Cyrot, D.: *Nonlinear Systems – Volume 1: Modelling and Estimation*, Chapman & Hall and Mason, 1995
- [35] Fossard, A. J.; Normand-Cyrot, D.: *Nonlinear Systems – Volume 2: Stability and Stabilization*, Chapman & Hall and Mason, 1996
- [36] Gelb, A.: *Applied Optimal Estimation*, The M.I.T. Press, 1974
- [37] Grewal, M. S.; Angus, P. A.: *Kalman Filtering: Theory and practice using Matlab – 2nd Edition*, John Wiley & Sons, 2001
- [38] Günther, O.; Ochs, A.; Becks, T.; Widmann, R.: *Ermittlung von Zielgrößen zur Automatisierung biologischer Behandlungsanlagen und Entwicklung von Steuerungselementen, Teil: Steuerungseinheit für Anaerobanlagen*, Abschlussbericht, Deutsche Bundesstiftung Umwelt DBU, Aktenzeichen 0 88 37, Juni 2001

- [39] Haag, J. E.: *Macroscopic modelling and identification of an anaerobic waste treatment process*, Chemical Engineering Science 58, 2003 (4307 – 4316)
- [40] Gavala, H. N.; Angelidaki, I.; Ahring, B. K.: *Kinetics and Modeling of Anaerobic Digestion Process*, Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology, Vol. 81, Pp 57-93, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003
- [41] Haug, R. T.: *The practical Handbook of Compost Engineering*, Lewis Publishers, 1993
- [42] Henzler, H. J.: *Untersuchungen zum Homogenisieren von Flüssigkeiten oder Gasen*, VDI Forschungsheft 587, 1978
- [43] Haykin, S.: *Adaptive Filter Theorie – 4th Edition*, Prentice Hall, 2002
- [44] Hill, D. T.; Barth, C. L.: *A dynamic model for simulation animal waste digestion*, Journal of Water Pollution and Control Federation 10/1977, 2129-2143
- [45] Husain, A.: *Mathematical models of the kinetics of anaerobic digestion- a selected review*, Biomass and Bioenergy Vol. 14, Nos. 5/6, 1998 (561 - 571)
- [46] Isermann, R.: *Prozessidentifikation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1974
- [47] Isermann, R.: *Identifikation dynamischer Systeme 1*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2. Auflage 1992
- [48] Kalyuzhnyi, S.; Fedorovich, V.; Lens, P.; Pol, L.H.; Gatzke, L.: *Mathematical modelling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogenic bacteria*, Biodegradation 9 (1998), 187–199
- [49] Kamen, E. W.; Su, J. K.: *Introduction to Optimal Estimation*, Springer Verlag, 1999
- [50] Kawazuishi, K.; Prausnitz, J.M.: *Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for the System Ammonia-Carbon Dioxide-Water*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, No. 7, Pp 1482-1485, 1987
- [51] Kiely, G.; Tayfur, G.; Dolan, C.; Tanji, K.: *Physical and Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion of Organic Wastes*, Wat. Res. 31, No. 3, (1997), 534-540
- [52] Klöden, W.: Technische Universität Dresden, Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Arbeitsblätter zur Vorlesung „Dynamik und Identifikation“
- [53] Koebe, M.: *Numerische Simulation aufsteigender Blasen mit und ohne Stoffaustausch mittels der Volume of Fluid (VOF) Methode*, Dissertation am Lehrstuhl für Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik der Universität Paderborn, 2004
- [54] Kroiss, H.: *Anaerobe Abwasserreinigung*, Wiener Mitteilungen Band 62
- [55] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*. Sechste Auflage, II. Band: *Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen*, 1. Teil: *Mechanisch-Thermische Zustandsgrößen*, Springer Verlag, 1971
- [56] Levett, P. N.: *Anaerobic Bacteria – A functional biology*, Open University Press Milton Keynes, Philadelphia, 1990
- [57] Lewis, G. N.; Randall, M.; Pitzer, K. S.; Brewer, L.: *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1961
- [58] Linek V.; Kordac M.; Fújasová M.; Moucha T.: *Gas – liquid mass transfer in stirred tanks interpreted through models of idealized eddy structure of turbulence in the bubble vicinity*, Chemical Engineering and Processing 43, Pp. 1511-1517, 2004

- [59] Linek V.; Kordac M.; Moucha T.: *Mechanism of mass transfer from bubbles in dispersiona, Part II: Mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactor and bubble column*, Chemical Engineering and Processing 44, Pp. 121.130, 2005
- [60] Liu, J.; Olsson, G.; Mattiasson, B.: *Monitoring and Control of an Anaerobic Up-flow Fixed-Bed Reactor for High-Loading-Rate Operation and Rejection of Disturbances*, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 87, No. 1, July 5, 2004, Pp 43-53
- [61] Lowe, S. E.; Jain, M. K.; Zeikus, J. G.: *Biology, Ecology, and Biotechnological Applications of Anaerobic Bacteria Adapted to Environmental Stresses in Temperature, pH, Salinity, or Substrates*, Microbiological Reviews Vol. 57, No. 2, p. 451-509, June 1993
- [62] Ludyk, G.: *CAE von dynamischen Systemen – Analyse, Simulation, Entwurf von Regelungssystemen*, Springer-Verlag, 1990
- [63] Lyberatos, G.; Skiadas, I. V.: *Modelling of Anaerobic Digestion – A Review*, Global Nest: The Int. J. Vol. 1, No 2, pp 63-76, 1999
- [64] Meinert, J.: *Technische Thermodynamik / Energielehre – Formelsammlung für das Grundstudium Maschinenbau / Verfahrenstechnik / Werkstoffwissenschaft / Chemieingenieurwesen*, Lehrunterlagen Technische Universität Dresden, 2008
- [65] Münch, E.: *Mathematical modelling of prefermenters – I. model development an verification*, Water Research Vol. 33, No. 12, 1999 (2757 - 2768)
- [66] Münch, E.: *Mathematical modelling of prefermenters – II. model applications*, Water Research Vol. 33, No. 12, 1999, (2844 – 2854)
- [67] Muttzall, K.: *Einführung in die Fermentationstechnik*, Behr Verlag, 1993
- [68] Nelly, N.: *Quantitive Analyses of Anaerobic Wastewater Treatment Processes: Identifiability and Parameter Estimation*, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 78, No. 1, 2002
- [69] Pagilla, K. R.; Craney, K. C. and Kido, W. H.: *Causes and Effects of Foaming in Anaerobic Digestion*, Wat. Sci. Tech. Vol. 36 No. 6-7, Pp 463-470, 1997
- [70] Paus, A.; Andre, G.; Perrier, M.; Guiot, S. R.: *Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process*, Applied and Environmental Microbiology, Vol. 56, No. 6, (1990), 1636-1644
- [71] Pawlikowski, E. M.; Newman, J.; Prausnitz, J. M.: *Phase Equilibria for Aqueous Solutions of Ammonia and Carbon Dioxide*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. Vol. 21, Pp. 764-770, 1982; Nachträgliche Korrekturen der Autoren in: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 22, P. 552, 1983
- [72] Peillex, J.-P.; Fardeau M.-L.; Boussand R.; Navarro, J.-M.; Belaich, J.-P.: *Growth of Methanococcus thermolithotrophicus in batch and continuous culture on H₂ and CO₂: influence of agitation*, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 29, (1988), 560-564
- [73] Pitzer, S. P.: *Activity Coefficients in Elektrolyte Solutions – Second Edition*, CRC Press, 1991
- [74] Polit, M.; Estaben, M.; Labat, P.: *A fuzzy model for an anaerobic digester, comparison with experimental results*, Engineering Applications of Artificial Intelligence 15 (2002), 385-390
- [75] Polomski, A.: *Einfluss des Stofftransports auf die Methanbildung in Biogasanlagen*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3 Nr. 569, 1998

- [76] Polster, A.; Brummack, J.: *Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. 2006
- [77] Polster, A.: *Arbeitsunterlagen für den Lehrgang „Biogaserzeugung für Anlagenfahrer“, Modul 2: Technik, Wirtschaftlichkeit und Sicherheit - Gasspeicherung und Gasaufbereitung*
- [78] Pons, M.-N.: *Bioprocess Monitoring and Control*, Hanser Publishers, 1991
- [79] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.: *The Properties of Gases & Liquids - Fourth Edition*, McGraw-Hill, 1987
- [80] Reid, R. C.; Sherwood, T. K.; Prausnitz, J. M.: *The Properties of Gases & Liquids - Third Edition*, McGraw-Hill, 1977
- [81] Reid, R. C.; Sherwood, T. K.: *The Properties of Gases & Liquids - Second Edition*, McGraw-Hill, 1958
- [82] Ries, T.: *Reduzierung der Schwefelwasserstoffbildung im Faulraum durch Zugabe von Eisenchlorid*, Schriftenreihe der Siedlungswasserwirtschaft Bochum 25, 1993
- [83] Rozzi, A.: *Modelling and control of anaerobic digestion processes*, Transactions of the International Measurement and Control. 6 (1984), 153-159, zitiert in [7]
- [84] Ruszczynski, A. P.: *Nonlinear Optimization*, Princeton University Press, 2006
- [85] Schlegel, H. G.: *Allgemeine Mikrobiologie*, 7. überarbeitete Auflage, 1992
- [86] Schlitt, H.: *Systemtheorie für stochastische Prozesse – Statistische Grundlagen, Systemdynamik und Kalman-Filter*, Springer-Verlag, 1992
- [87] Schnell, R.: *Biogas – Die immer wieder verpasste Chance. Aus der wechselvollen Geschichte der Gewinnung eines regenerativen Energieträgers durch anaerobe Vergärung. Teil I: Von den Anfängen bis zum Jahr 1990*. Privatdruck, 1991
- [88] Schrick, K.-W.: *Anwendung der Kalman-Filter-Technik*, R. Oldenburg Verlag München Wien, 1977
- [89] Schüring, J.; Schulz, H. D.; Fischer, J. R.; Böttcher, J.; Duijnisveld, W. H. M.: *Redox – Fundamentals, Processes and Applications*, Springer Verlag, 1999
- [90] Schwarz, C.: *Ermittlung von Stoffwerten an Maischen aus Biogenen Abfällen*, Diplomarbeit an der TU Dresden, 1994
- [91] Siegrist, H. et. al.: *Mathematical Model for Meso- and Thermophilic Anaerobic Sewage Sludge Digestion*, Environmental Science & Technology Vol. 36 No. 5 (2002), 1113-1123
- [92] Simeonov, I.; Momchev, V.; Grancharov, D.: *Dynamic Modeling of mesophilic anaerobic digestion of animal waste*, Wat. Res. Vol. 30 No. 5 (1996), 1087-1094
- [93] Simon, D.: *Optimal State Estimation – Kalman, H_∞ , and Nonlinear Approaches*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006
- [94] Sinclair, C. G.; Kristiansen, B.; Bu'Lock, J. D.: *Fermentationsprozesse – Kinetik und Modelling*, Springer-Verlag, 1987
- [95] Sinclair, C. G.; Brown, D. E.: *Effect of Incomplete Mixing on the Analysis of the Static Behaviour of Continuous Cultures*, Biotechnology and Bioengineering Vol. 12, (1970), 1001-1017
- [96] Sörensen, S. P. L.: *Über die Messung und Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen*, Biochem. Z. 21, 131, (1909)

- [97] Spellucci, P.: *Numerische Verfahren der nichtlinearen Optimierung*, Birkhäuser Verlag, 1993 (Internationale Schriftenreihe zur numerischen Mathematik: Lehrbuch)
- [98] Spiller, K.: *Toxizitätsfrüherkennung in der anaeroben Abwasserbehandlung*, Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 76, 1990
- [99] Stephanopoulos, G.; Park, S.: *Bioreactor State Estimation*, In: Rehm, H.-J., Reed, G.: *Biotechnology – 2nd edition*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991
- [100] Strik, D.; Domnanovich, A. M.; Zani, L.; Braun, R.; Holubar, P.: *Prediction of trace compounds in biogas from anaerobic digestion using the MATLAB Neural Network Toolbox*, Environmental Modelling & Software 20 (2005), 803–810
- [101] Svardal, K.: *Anaerobe Abwasserreinigung – Ein Modell zur Berechnung und Darstellung der maßgebenden chemischen Parameter*, Wiener Mitteilungen Band 95
- [102] Svrcek, W. Y.; Elliot, R. F.; Zajic, J. E.: *The Extended Kalman Filter Applied to a Continous Culture Model*, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 16, Pp. 827-846, 1974
- [103] Thomé-Kozmiensky, K. J.: *Biologische Abfallbehandlung*, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, 1995
- [104] Topiwala, H.; Sinclair, C. G.: *Temperature relationship in continous culture*, Biotechnology and Bioengineering 13 (1971), 795-813
- [105] Monitoring zur Wirkung des EEG auf die Entwicklung der Stromerzeugung (BMU, 2007); Fachverband Biogas e.V. (2007))
- [106] UTEC – Ingenieurbüro für Entwicklung und Anwendung umweltfreundlicher Technik GmbH: *Prozesskontrolle und Anlagenführung landwirtschaftlicher Biogasanlagen durch dynamische Betriebsweise*, Schlussbericht 2003
- [107] van Niekerk, A.; Kawahigashi, J.; Reichlin, D.; Malea, A.; Jenkons, D.: *Foaming in anaerobic digesters – a survey and labratory investigation*, Journal WPCF, Volume 59, Number 5, May 1987
- [108] Verink, J.: *Sulfatreduktion und Sulfateliminierung bei der ein- und zweistufigen anaeroben Behandlung hochsulfatreicher Abwässer*, Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 70, 1988
- [109] Water Science & Technology Vol. 54 No. 4 (2006): *Anaerobic Digestion Model No. 1 – Developments and Applications*, Issue Editors: Batstone, D.J. and Keller, J.
- [110] Weihrich, G.: *Optimale Regelung linearer deterministischer Prozesse - Parameteroptimierung, Strukturoptimierung, Zustandsbeobachter*, R. Oldenburg Verlag, 1973
- [111] Weiland, P.: *Betriebsergebnisse von landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Proceedings of the International Workshop „anaerobic technology & biogas“, 23. September 2004, Bremen, S.157 – 165 (FNR-FKZ: 00NR179)
- [112] Weis, D; Brückner, C.: *Biomasseaufbereitung zur Vergärung*, Schriftenreihe der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft Heft 19/2008
- [113] Wesolowski, S.; Ohly, N.; Ferchau, E.; Mardaus, G.; Pötke, W.: *Untersuchung und Bewertung organischer Stoffe aus landwirtschaftlichen Betrieben zur Erzeugung von Biogas in Cofermentationsprozessen*, Technische Univrsität Bergakademie Freiberg, Abschlussbericht, November 2005

-
- [114] Witty, W.; Märkl, H.: *Reaktionstechnische Aspekte der Methangärung am Beispiel der Vergärung von Penicillinmycel*, Chem. -Ing. - Tech. 57 (1985) Heft 9, MS 1400/85, S. 802/03
- [115] Wright, M. R.: *An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007

Verzeichnis der Anhänge

Anhang A: Modellparameter zur Beschreibung der Methangärung

Anhang B: Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in der Flüssigphase

Anhang C: Berechnung von Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase

Anhang A

Modellparameter zur Beschreibung der Methangärung

Die nachfolgende Indizierung erfolgt analog Kapitel 2.3.2, Tabelle 2-3.

Tabelle A- I: Maximale bakterielle Wachstumsraten $\mu_{i,max}$ in der Literatur

Parameter [Einheit]	Mesophil 35±5°C	Thermophil 55±5°C	Substrat	Referenz
$\mu_{1,max}$ [d ⁻¹]	-	1	komplexe organische Substrate	[3], [4]
$\mu_{2,max}$ [d ⁻¹]	-	5	komplexe organische Substrate	[3]
	4	16	Kohlenhydrate und Proteine	[91]
$\mu_{3,max}$ [d ⁻¹]	-	0,54-0,68	Propionsäure, Buttersäure	[3]
	-	0,55	längerkettige Fettsäuren	[4]
	-	0,49	Propionsäure	[4]
	-	0,67	Buttersäure	
	0,6	1,8	längerkettige Fettsäuren	[91]
$\mu_{4,max}$ [d ⁻¹]	-	0,6	Essigsäure	[3]
	-	0,6	Essigsäure	[4]
	0,37	1,47	Essigsäure	[91]
	2	8	Wasserstoff	[91]
	0,4	-	Essigsäure	[44], [92]
	0,6	-	Essigsäure	[51]
	0,74	-	Abwasser	[10]
$\mu_{12,max}$ [d ⁻¹]	0,4	-	Gülle	[44]
$\mu_{23,max}$ [d ⁻¹]	0,4	-	Gülle	[92]
$\mu_{123,max}$ [d ⁻¹]	0,3	-	komplexe Substrate	[51]
$\mu_{123,max}$ [d ⁻¹]	1,2	-	Abwasser	[10]
$\mu_{1234,max}$ [d ⁻¹]	0,4	-	komplexe Substrate	[2]

Tabelle A- II: Ausbeutekoeffizienten $k_{i,j}$ in der Literatur

Parameter [Einheit]	Mesophil 35±5°C	Thermophil 55±5°C	Umwandlungsschritt	Referenz
k_{0-1} [mg _{gelöste Organik} / mg _{Zellmasse} - Hydrolyse-Bakterien]	4,11		Hydrolyse von Gülle	[44]
	-	12,858	Hydrolyse org. Stoffe	[3]
	20	-	Hydrolyse org. Stoffe	[65]
k_{0-2} [mg _{gelöste Organik} / mg _{Zellmasse} - Säurebildende- Bakterien]	173,9	-	Hydrolyse org. Stoffe	[92]
	25	-	Hydrolyse org. Stoffe	[11]
	14,29	-	Ausgangssubstrat – Essigsäure	[45]
k_{1-2} [mg _{Propionsäu- re} / mg _{Zellmasse} - Säurebildende- Bakterien]	-	2,937	Glukose – Propionsäure	[3]
k_{1-3} [mg _{Acetat} / mg _{Zellmasse} - Säurebildende- Bakterien]	-	3,54	Glukose - Essigsäure	[3]
	5	-	Glukose - Essigsäure	[44]
	2,65	-	Glukose - Essigsäure	[51]
	49,74	-	Glukose – Essigsäure (D<0,16)	[92]
	6,99	-	Glukose - Essigsäure	[10]
	4 – 27,78	-	Glukose - Essigsäure	[65]
k_{2-3} [mg _{Acetat} / mg _{Zellmasse} - Säurebildner]	-	8,006	Propionsäure – Essigsäure	[3]
	14,29	-	Propionsäure – Essigsäure	[45]
k_{3-4} [mg _{Acetat} / mg _{Zellmasse} - Methanogene- Bakterien]	16,67	-	Essigsäureverbrauch	[44]
	1,401	-	Essigsäureverbrauch (D<0,16)	[92]
	0,08	-	Essigsäureverbrauch	[51]
	16,08	-	Essigsäureverbrauch	[10]

Fortsetzung Tabelle A- II:				
k _{4-CH₄} [mg _{CH₄} /mg _{Zellmasse-Methanogene-Bakterien}]	-	2,456	Methanfreisetzung	[3]
	11,3			[44]
	-	6,082		[3]
	70600	-	Methanfreisetzung (D<0,16)	[92]
	0,89	-	Methanfreisetzung	[51]
	7,248	--		[10]
	6,4	-		[11]
	23,81	-		[45]
	34,48 – 40	-		[65]
K _{1-CO₂} [mg _{CO₂} /mg _{Zellmasse-Säurebildende-Bakterien}]	-	2,413	Kohlenstoffdioxidfreisetzung	[3]
k _{23-CO₂} [mg _{CO₂} /mg _{Zellmasse-Säurebildende-Bakterien}]	4,619	-	Kohlenstoffdioxidfreisetzung	[44]
k _{3-CO₂} [mg _{CO₂} /mg _{Zellmasse-Säurebildende-Bakterien}]	-	2,293	Kohlenstoffdioxidfreisetzung	[3]
	2,226	-		[10]
k _{4-CO₂} [mg _{CO₂} /mg _{Zellmasse-Methanogene-Bakterien}]	18,3	-	Kohlenstoffdioxidfreisetzung	[44]
	4,8	-		[51]
	-	6,51		[3]
	15,12			[10]
k _{4-NH₄} [mg _{NH₄} /mg _{Zellmasse-Methanogene-Bakterien}]	0,12	-	Ammoniumfreisetzung	[44]
K _{13-NH₃} [mg _{NH₃} /mg _{Zellmasse-Säurebildende-Bakterien}]	0,15	-	Ammoniakverbrauch	[3]
k _{4-NH₃} [mg _{NH₃} /mg _{Zellmasse-Methanogene-Bakterien}]	0,15	-		[3]

Zur Konvertierung der Einheiten wird die molare Masse von Mikroorganismen benötigt. In [41] ist die allgemeine Elementarzusammensetzung von Bakterien in Form der Strukturformel C₅H₇O₂N angegeben. Die molare Masse von Bakterien ergibt sich auf dieser Basis zu 113 g/mol.

Zur Einheitenkonvertierung wurde die Dichte von Gasen über die Zustandsgleichung idealer Gase unter folgenden Annahmen berechnet: p = 101.825 Pa (p_ü = 5 mbar), t = 35 / 55 °C

Bei Umwandlungsschritt 2 → 3 werden nur Literaturwerte für Propionsäure beachtet, da die Gewichtung zwischen Propionsäure und Buttersäure nicht bekannt ist.

Tabelle A- III: Halbsättigungskonstanten / Michaelis-Menten-Konstanten K_{S-i}

Parameter [Einheit]	Mesophil 35±5°C	Thermophil 55±5°C	Referenz
K_{S1} [mg/l]	45500	-	[39]
K_{S2} [mg/l]	-	500	[4], [3]
K_{S3} [mg/l]	0,0389	-	[92]
	2,2 – 2000	-	[65]
		259	[4], [3]
	7100	-	[10]
	260	-	[11]
	997	-	[39]
	9000	-	[45]
K_{S4} [mg/l]	30 – 500	-	[65]
	0,5943	-	[92]
	15	-	[51]
	-	120	[4], [3]
	4454	-	[39]
	3000	-	[45]
	557	-	[10]
	131	-	[11]

Bei Umwandlungsschritt 2 → 3 werden nur Literaturwerte für Propionsäure beachtet, da die Wichtung zwischen Propion und Butansäure nicht bekannt ist.

Tabelle A- IV: Inhibierungskonstanten K_{I-i}

Parameter [Einheit]	Mesophil 35±5°C	Thermophil 55±5°C	Umwandlungsschritt	Referenz
K_{I1} [mg/l]	-	330	Hydrolyse org. Stoffe	[3]
K_{I12} [mg/l]	-	5000	Glukose – Propionsäure	[4]
K_{I13} [mg/l]	1000		Glukose – Essigsäure	[44]
K_{I23} [mg/l]	-	5000	Propionsäure - Essig- säure	[4]
	-	960	Propionsäure – Essigsäure	[3]
K_{I4} [mg/l]	300		Methanfreisetzung	[44]
	-	500		[4]
	-	260		[3]
	4010	-		[10]
	13	-		[11]

Bei Umwandlungsschritt 2 → 3 werden nur Literaturwerte für Propionsäure beachtet, da die Wichtung zwischen Propion und Butansäure nicht bekannt ist.

Tabelle A- V: Dissoziationskonstanten K_{D-i}

Parameter / Dissoziations- stufe (DS)	Mesophil 35±5°C	Thermophil 55±5°C	Referenz
K_{DAC} [mol/l] Essigsäure DS 1	$3,16 \cdot 10^{-5}$	-	[44]
	-	$1,73 \cdot 10^{-5}$	[51]
	-	$1,7 \cdot 10^{-5}$	[11]
	-	$1,5 \cdot 10^{-5}$	[10]
	-	$1,0 \cdot 10^{-5}$	[10]
	$K_{DAC} = 10^{-\left(\frac{1170,5}{T[K]} - 3,165 + 0,0134 \cdot T[K]\right)}$		[101]
K_{DPro} [mol/l] Propionsäure DS 1	-	$7,59 \cdot 10^{-6}$	[10]
	$K_{DPro} = 10^{-\left(\frac{1213,26}{T[K]} - 3,386 + 0,014055 \cdot T[K]\right)}$		[75]
K_{DC1} [mol/l] Kohlensäure DS 1	$3,98 \cdot 10^{-7}$	-	[44]
	-	$4,72 \cdot 10^{-7}$	[51]
	-	$1,7 \cdot 10^{-7}$	[11]
	-	$6,5 \cdot 10^{-7}$	[10]
	-	$2,95 \cdot 10^{-7}$	[10]
	$K_{DC1} = 10^{-\left(\frac{3404,7}{T[K]} - 14,8435 + 0,03279 \cdot T[K]\right)}$		[101]
	$K_{DC1} = e^{\left(-\frac{80063,5}{T[K]} - 478,653 \cdot \ln(T[K]) + 0,714984 \cdot T[K] + 2767,92\right)}$		[26]
K_{DC2} [mol/l] Kohlensäure DS 2	$K_{DC1} = e^{\left(-\frac{12092,1}{T[K]} - 36,7816 \cdot \ln(T[K]) + 235,482\right)}$		[28]
	$K_{DC2} = 10^{-\left(\frac{2902,4}{T[K]} - 6,498 + 0,02379 \cdot T[K]\right)}$		[101]
	$K_{DC2} = e^{\left(-\frac{12431,7}{T[K]} - 35,4819 \cdot \ln(T[K]) + 220,067\right)}$		[28]
	$K_{DC2} = e^{\left(-\frac{6286,89}{T[K]} - 0,050628 \cdot T[K] + 12,405\right)}$		[12]
K_{DN} [mol/l] Ammonium DS 1	$5,57 \cdot 10^{-10}$	-	[44]
	-	$5,3 \cdot 10^{-10}$	[51]
	$K_{DN} = 10^{-\left(\frac{2835,8}{T[K]} - 0,6322 + 0,00123 \cdot T[K]\right)}$		[101]
	$K_{DN} = e^{\left(-\frac{8451,61}{T[K]} - 31,4335 \cdot \ln(T[K]) - 0,0152123 \cdot T[K] + 191,97\right)}$		[26]
	$K_{DN} = e^{\left(-\frac{3335,7}{T[K]} + 1,4971 \cdot \ln(T[K]) - 0,0370566 \cdot T[K] + 2,76\right)}$		[28]

Fortsetzung Tabelle A- V			
Parameter / Dissoziations- stufe (DS)	Mesophil 35±5°C	Thermophil 55±5°C	Referenz
K _{DS1} [mol/l] Schwefelwas- serstoff DS 1	$K_{DS1} = 10^{-\left(\frac{1351,9}{T[K]} + 0,0992 + 0,00792 \cdot T[K]\right)}$		[101]
	$K_{DS1} = e^{\left(-\frac{5322,37}{T[K]} + 11,952 \cdot \ln(T[K]) - 0,07 \cdot T[K] - 45,453\right)}$		[26]
	$K_{DS1} = e^{\left(-\frac{13995,4}{T[K]} - 33,5471 \cdot \ln(T[K]) + 218,599\right)}$		[28]
K _{DS2} [mol/l] Schwefelwas- serstoff DS 2	$10^{-11,96}$	-	[101]
	$K_{DS2} = 0,018 \cdot e^{\left(-\frac{13445,9}{T[K]} - 22,4773 \cdot \ln(T[K]) + 140,932\right)}$		[28]
	$K_{DS2} = e^{\left(-\frac{2048,99}{T[K]} + 15,65 \cdot \ln(T[K]) - 114,45\right)}$		[12]

Tabelle A- VI: Stoffübergangskoeffizienten K_{la-i} (undurchmisches system)

Parameter [Einheit]	Mesophil 35±5°C	Thermophil 55±5°C	Phasenübergang	Referenz
K _{la-i} [d ⁻¹]	10	-	Flüssigphase – Gasphase	[44]
K _{la-i} [d ⁻¹]	19,8	-		[10]
K _{l-H2} [cm/s]	0,02	-		[70]
K _{la-H2} [d ⁻¹]	9,6	-		[70]
K _{l-CH4} [cm/s]	0,01	-		[70]
K _{la-CH4} [h ⁻¹]	4,56	-		[70]
K _{l-CO2} [cm/s]	0,01	-		[70]
K _{la-CO2} [h ⁻¹]	4,56	-		[70]

Tabelle A- VII: HENRY-Koeffizienten $K_{H,i}$

Parameter [Einheit]	Mesophil 35±5°C	Thermophil 55±5°C	Referenz
K_{H-CO_2} [mol/l*Pa]	$10^{\left(\left(\frac{2370,4}{T[K]}-16,33+0,0185 \cdot T[K]\right)-5\right)}$		[101]
	$38 \cdot e^{(0,008 \cdot (T[°C]-35))} \cdot 10^{-8}$		[91]
	$\frac{1,01325 \cdot 10^{-5}}{e^{\left(\frac{-34417,2}{T[K]}-182,28 \cdot \ln(T[K])+0,25159 \cdot T[K]+1082,37\right)}}$		[26]
	$\frac{1,01325 \cdot 10^{-5}}{e^{\left(\frac{-6789,04}{T[K]}-11,4519 \cdot \ln(T[K])-0,010454 \cdot T[K]+94,4914\right)}}$		[28]
	$\frac{10^{-5}}{e^{\left(\frac{-17060,71}{T[K]}-68,31596 \cdot \ln(T[K])+0,06595807 \cdot T[K]+430,1920\right)}}$		[50]
K_{H-CH_4} [mol/l*Pa]	$1,12 \cdot 10^{-8}$	-	[70]
	$10^{\left(\left(\frac{2385,73}{T[K]}-14,0184+0,01526 \cdot T[K]\right)-5\right)}$		[101]
	$1,65 \cdot e^{(0,017 \cdot (T[°C]-35))} \cdot 10^{-8}$		[91]
K_{H-H_2} [mol/l*Pa]	$7,4 \cdot 10^{-7}$		[70]
	$58 \cdot e^{-(0,002 \cdot (T[°C]-35))} \cdot 10^{-8}$		[91]
K_{H-NH_3} [mol/l*Pa]	$3,76 \cdot 10^{-8}$	-	[44]
	$4 \cdot 10^{-8}$	-	[51]
	$\frac{1,01325 \cdot 10^{-5}}{e^{\left(\frac{-8621,06}{T[K]}-25,6767 \cdot \ln(T[K])+0,035388 \cdot T[K]+160,559\right)}}$		[26]
	$\frac{1,01325 \cdot 10^{-5}}{e^{\left(\frac{-157,552}{T[K]}+28,1001 \cdot \ln(T[K])-0,049227 \cdot T[K]-149,006\right)}}$		[28]
	$\frac{10^{-5}}{e^{\left(\frac{-7579,948}{T[K]}-13,58857 \cdot \ln(T[K])+0,008596972 \cdot T[K]+96,23184\right)}}$		[50]
K_{H-H_2S} [mol/l*Pa]	$8,22 \cdot 10^{-7}$	-	[70]
	$10^{\left(\left(\frac{1851,5}{T[K]}-10,337+0,0105 \cdot T[K]\right)-5\right)}$		[101]
	$\frac{1,01325 \cdot 10^{-5}}{e^{\left(\frac{7056,07}{T[K]}+74,6926 \cdot \ln(T[K])-0,14529 \cdot T[K]-403,658\right)}}$		[26]
	$\frac{1,01325 \cdot 10^{-5}}{e^{\left(\frac{-13236,8}{T[K]}-55,0551 \cdot \ln(T[K])+0,0595651 \cdot T[K]+342,595\right)}}$		[28]

Tabelle A- VIII: Sattdampfdrücke der reinen Biogaskomponenten [79]

Parameter [Einheit]	Korrelation	
$p_{\text{CH}_4, \text{s}}$ [bar]	WAGNER- Gleichung	$p_{\text{CH}_4, \text{s}} = p_k^* [\text{bar}] \cdot e^{\left(\frac{-6,00435 \cdot \tau + 1,18850 \cdot \tau^{1,5} - 0,83408 \cdot \tau^3 - 1,22833 \cdot \tau^6}{1 - \tau} \right)}$ mit: $\tau = \left(1 - \frac{T[\text{K}]}{T_k^* [\text{K}]} \right)$
$p_{\text{CO}_2, \text{s}}$ [bar]		$p_{\text{CO}_2, \text{s}} = p_k^* [\text{bar}] \cdot e^{\left(\frac{-6,95626 \cdot \tau + 1,19695 \cdot \tau^{1,5} - 3,12164 \cdot \tau^3 + 2,9948 \cdot \tau^6}{1 - \tau} \right)}$ mit: $\tau = \left(1 - \frac{T[\text{K}]}{T_k^* [\text{K}]} \right)$
$p_{\text{H}_2\text{S}, \text{s}}$ [bar]	FORST- KALKWARF- THODOS- Gleichung	$p_{\text{H}_2\text{S}, \text{s}} = e^{\left(\frac{3132,31}{T[\text{K}]} - 3,985 \cdot \ln(T[\text{K}]) + \frac{635 \cdot p_{\text{H}_2\text{S}, \text{s}}}{T^2[\text{K}]} + 36,067 \right)}$
$p_{\text{NH}_3, \text{s}}$ [bar]		$p_{\text{NH}_3, \text{s}} = e^{\left(\frac{4104,67}{T[\text{K}]} - 5,146 \cdot \ln(T[\text{K}]) + \frac{615 \cdot p_{\text{NH}_3, \text{s}}}{T^2[\text{K}]} + 45,327 \right)}$

* kritische Zustandsgrößen der Biogaskomponenten enthält Tabelle 2-4

Tabelle A- IX: Diffusionskoeffizienten D_i

Parameter [Einheit]	Mesophil 35±5°C	Thermophil 55±5°C	Referenz
D_{CO_2} [m ² /d]	2,3*10 ⁻⁴	-	[91]
	1,71*10 ⁻⁴	-	[70]
D_{CH_4} [m ² /d]	1,8*10 ⁻⁴	-	[91]
	1,35*10 ⁻⁴	-	[70]
D_{H_2} [m ² /d]	6,8*10 ⁻⁴	-	[91]
	4,01*10 ⁻⁴	-	[70]

Eine temperaturabhängige Korrelation für die Abschätzung von Diffusionskoeffizienten in Wasser enthält [80] und wurde in [33] auf die Methangärung angewendet:

$$D_i = 10^{-4} \cdot D_i^0 \quad [\text{m}^2/\text{s}]$$

mit: $D_i^0 = 13,26 \cdot 10^{-5} \cdot \eta_{\text{Wasser}}^{-1,14} \cdot (0,285 \cdot V_k^{1,048})^{-0,589} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (\eta_{\text{Wasser}} [\text{cP}])$

$$\eta_{\text{Wasser}} = 10^{\left(-1,5668 + \frac{230,298}{T[\text{K}] - 146,797} \right)} \quad [\text{cP}]$$

(V_k entsprechend Tabelle A- X)

Tabelle A- X: Kritisches Volumen von Gasen [cm³]

Gas	V _k [cm ³]
O ₂	73,4
CH ₄	99
CO ₂	94
H ₂ S	98,5
NH ₃	72,5
H ₂ O	56
H ₂	65

Oberflächenspannung σ_i

Die Oberflächenspannung von Wasser berechnet sich in Abhängigkeit der Temperatur nach folgender Korrelation:

$$\sigma_w \left[\frac{\text{N}}{\text{m}} \right] = \left(0,07275 \cdot \left(1 - 0,002 \cdot (t[^\circ\text{C}] - 20) \right) \right)$$

Die Berechnung der Oberflächenspannung für wässrige Gemische ist aufwendig und bedingt die genaue Kenntnis der Zusammensetzung. Detailliertere Ausführungen zur Problematik sind u.a. in [79] und [81] enthalten.

Anhang B

Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in der Flüssigphase

Die Flüssigphase im Reaktionsraum der Methangärung wird durch die Dissoziationsreaktionen der Komponenten zu einer Elektrolytlösung. Die Theorie von DEBYE-HÜCKEL erlaubt die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten γ_i in Abhängigkeit von der Ionenstärke I der Lösung sowie der Ionenladung. Eine ausführliche Beschreibung der DEBYE-HÜCKEL Theorie ist z.B. in [115] enthalten. Danach berechnen sich Aktivitätskoeffizienten für Ionen zu:

Im Bereich $I < 10^{-3}$ mol/l:

Gleichung B- 1:
$$\log \gamma_{\pm i} = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$

Im Bereich 10^{-3} mol/l $< I < 0,1$ mol/l:

Gleichung B- 2:
$$\log \gamma_{\pm i} = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Im Bereich $I > 0,1$ mol/l:

Gleichung B- 3:
$$\log \gamma_{\pm i} = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2 \sum_j \beta_{ij} \cdot c_j$$

mit I : [mol/l] Ionenstärke $I = \frac{1}{2} \cdot \sum_j z_j \cdot c_j$, wobei sich j auf alle gelösten Komponenten bezieht, jedoch nicht auf das Lösungsmittel

z_i : [-] Ionenladung (z.B. $z_{\text{HS}^-} = -1$, $z_{\text{CO}_3^{2-}} = -2$)

A_γ : $\left[\frac{\sqrt{\text{mol}}}{\sqrt{\text{l}^3}} \right]$ DEBYE-HÜCKEL Proportionalitätsfaktor (tabelliert in [57] und [73])

für Wasser: A_γ (25°C): 0,5111; A_γ (35°C): 0,5205; A_γ (55°C): 0,5395

β_{ij} : Wechselwirkungsparameter zwischen Ion bzw. Molekül i und Ion bzw. Molekül j , wobei sich j auf alle gelösten Komponenten bezieht, jedoch nicht auf das Lösungsmittel
(tabelliert in [26], [28], [12], [73] empirische Korrelationen in [71] und [50])

c_j : Ionenkonzentration der Komponente j [mol/l]

Abbildung B- 1 stellt den Formalismus zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Ionen mit Gleichung B- 1 und Gleichung B- 2 in Abhängigkeit von der Ionenladung und der Ionenstärke graphisch dar. In [10] wird für die Methangärung eine mittlere Ionenstärke von 0,048 mol/l angegeben (Abbildung B- 1 unten). In diesem Fall ist für die Bilanzierung von Dissoziationsgleichgewichten der Aktivitätskoeffizient von Ionen in der Flüssigphase nach Gleichung B- 2 zu berechnen. Bei einer Ionenstärke von 0,048 mol/l ergeben sich die Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Ionenladung zu:

- einwertige Ionen ($|z|=1$): $\gamma_{\pm} = 0,81$
- zweiwertige Ionen ($|z|=2$): $\gamma_{\pm} = 0,43$
- dreiwertige Ionen ($|z|=3$): $\gamma_{\pm} = 0,15$

Die Aktivitätskoeffizienten von Molekülen haben entsprechend Gleichung B- 1 und Gleichung B- 2 bei Ionenstärken $< 0,1$ mol/l den Wert eins, da $|z| = 0$. Bei Ionenstärken $> 0,1$ mol/l ist diese Annahme nicht mehr zulässig. In diesem Fall führen die Wechselwirkungsparameter in Gleichung B- 3 zu entsprechenden Korrekturen:

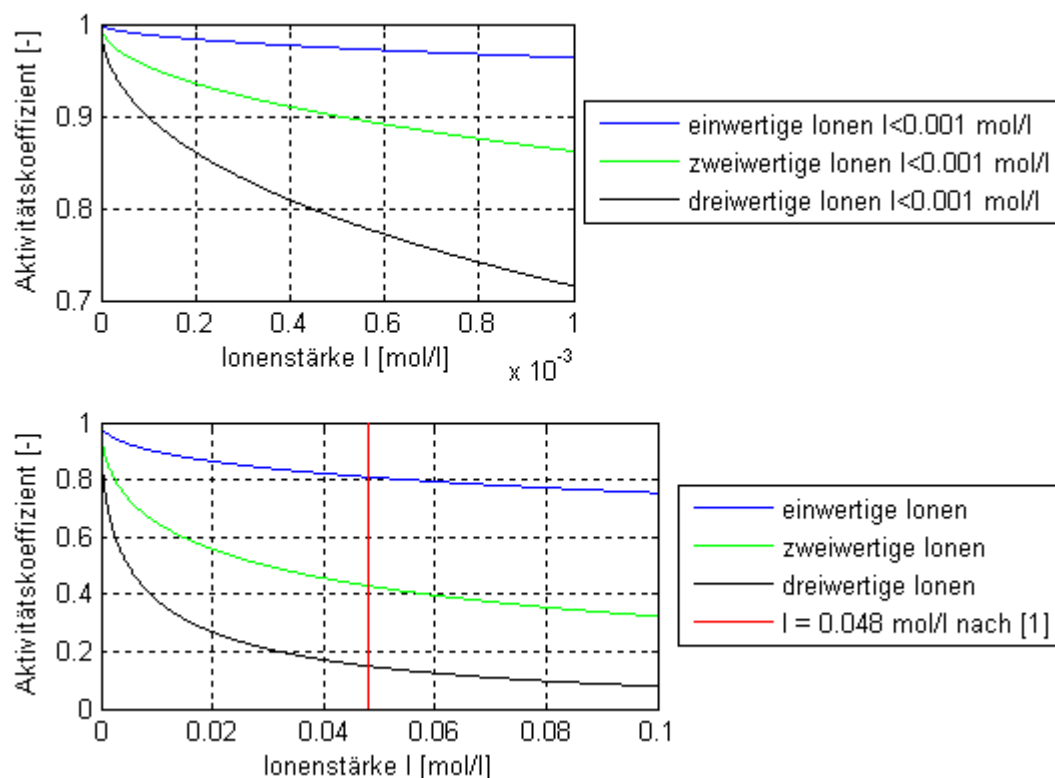


Abbildung B- 1: Aktivitätskoeffizienten von Ionen nach DEBYE-HÜCKEL bei 38°C
(OBEN: $I < 10^{-3}$ mol/l UNTEN: $10^{-3} < I < 0,1$ mol/l)

Anhang C

Berechnung von Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase

Die Berechnung von Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase erfolgt auf Basis von Zustandsgleichungen. In der Literatur sind zahlreiche Zustandsgleichungen veröffentlicht, die die Abweichung vom idealen Verhalten eines Gases beschreiben. Einen allgemeinen Überblick über die Zustandsgleichungen, die vorzugsweise zur Beschreibung von thermischen Zustandsgrößen angewendet werden, gibt [55].

Ein in [55] publizierter Vergleich zwischen den Zustandsgleichungen von VAN DER WAALS, BERTHELOT und DIETERICI zur Beschreibung des Zustandsverhaltens von CH_4 , CO_2 und NH_3 resultiert in den in Tabelle C- 1 enthaltenen Empfehlungen:

Tabelle C- 1: Gültigkeit der Zustandsgleichungen von VAN DER WAALS, BERTHELOT und DIETERICI für die 0°C Isothermen nach Pickering [55]

Biogaskomponente	Druckbereich [atm]	anzuwendende Zustandsgleichung
CH_4	0 - 100	BERTHELOT
CO_2		DIETERICI
NH_3		DIETERICI

In [55] erfolgt keine Empfehlung für eine besonders geeignete Korrelation zur Beschreibung des thermischen Zustandsverhaltens von H_2S . Im Folgenden wird angenommen, dass die Zustandsgleichung von DIETERICI das Zustandsverhalten dieser Komponente hinreichend genau beschreibt.

Zustandsgleichung von BERTHELOT:

Gleichung C- 1:
$$\left(p + \frac{a}{T \cdot \bar{v}^2} \right) \cdot (\bar{v} - b) = \bar{R} \cdot T$$

mit: $a = \frac{27}{64} \cdot \frac{\bar{R}^2 \cdot T_K^2}{p_K}$ und $b = \frac{\bar{R} \cdot T_K}{8 \cdot p_K}$

Zustandsgleichung von DIETERICI:

Gleichung C- 2:
$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{(\bar{v} - b)} \cdot e^{-\left(\frac{a}{\bar{R} \cdot T \cdot \bar{v}} \right)}$$

mit: $a = \frac{4 \cdot \bar{R}^2 \cdot T_K^2}{p_K \cdot e^2}$ und $b = \frac{\bar{R} \cdot T_K}{p_K \cdot e^2}$

Gleichung C- 1 und Gleichung C- 2 beschreiben die Abweichung vom Idealgasverhalten für den entsprechenden Systemzustand. Mit Hilfe des Realgasfaktors Z lässt sich die Abweichung quantifizieren:

Gleichung C- 3:
$$Z_i = \frac{\bar{p} \cdot \bar{v}}{\bar{R} \cdot T}$$

Nimmt Z den Wert eins an, so ist von idealem Gasverhalten auszugehen. Reales Gasverhalten liegt für $Z \neq 1$ vor. Abbildung C- 1 veranschaulicht die Abweichungen vom Idealgasverhalten der einzelnen Biogaskomponenten bei Systemdruck und Systemtemperatur. Der Realgasfaktor des Gasgemisches dieser Komponenten (Biogas) ergibt sich zu:

Gleichung C- 4:
$$Z_{BG} = \sum_i \Psi_i \cdot Z_i$$

Der in Abbildung C- 1 dargestellte Realgasfaktor für Biogas ist mit der folgenden, repräsentativ gewählten Zusammensetzung berechnet:

CH₄ : 54,2 Vol% CO₂ : 45,5 Vol% H₂S : 1000 ppm NH₃ : 1000 ppm

Es ist zu schlussfolgern, dass Biogas sowohl im mesophilen als auch im thermophilen Temperaturbereich sowie bei entsprechendem Überdruck im Fermenter als ideales Gas betrachtet werden kann.

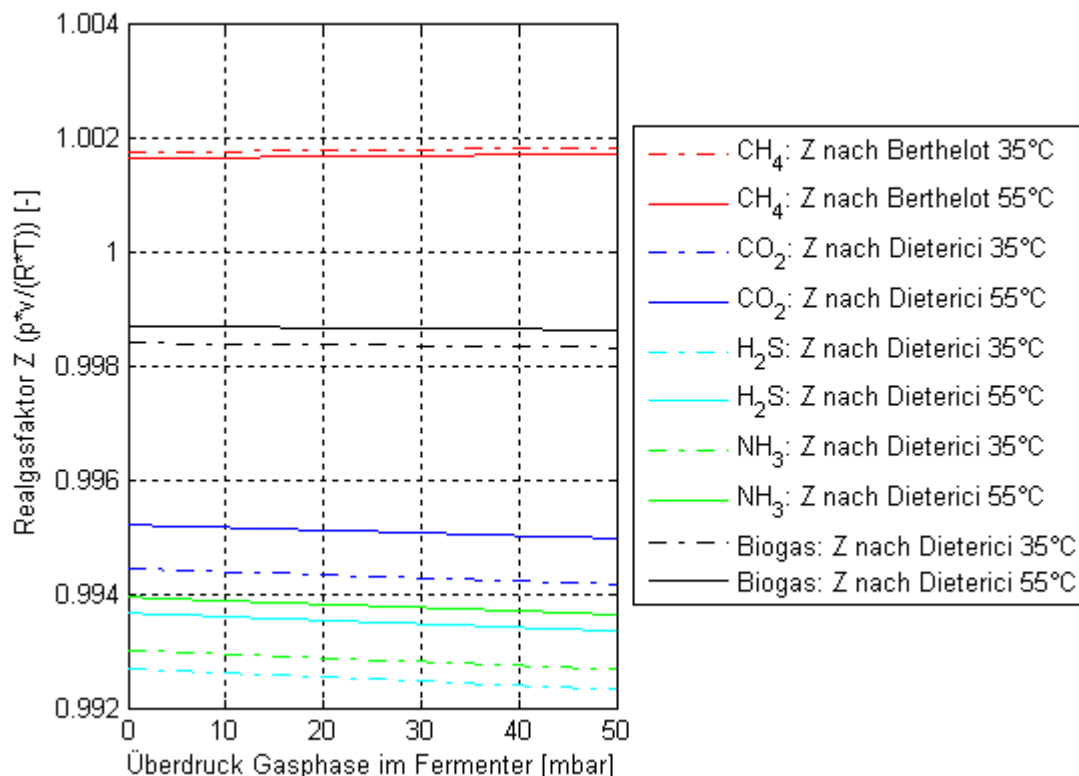


Abbildung C- 1: Realgasfaktoren Z_i der Biogaskomponenten nach Gleichung C-3, Realgasfaktoren Z von Biogas nach Gleichung C-4; Z bezogen auf 1 mol Gas

Die Fugazitätskoeffizienten der Biogaskomponenten im Gemisch werden auf dieser Basis üblicherweise mit der REDLICH-KWONG-Gleichung berechnet [81]:

Gleichung C- 5:

$$\ln \varphi_i = (Z_{BG} - 1) \cdot \frac{b_i^*}{b_{BG}^*} - \ln(Z_{BG} - b_{BG}^* \cdot p_{ges}) - \frac{a_m^{*2}}{b_{BG}^*} \cdot \left(\frac{2 \cdot a_i^*}{a_{BG}^*} - \frac{b_i^*}{b_{BG}^*} \right) \cdot \ln \left(1 + \frac{b_{BG}^* \cdot p_{ges}}{Z_{BG}} \right)$$

$$\text{mit: } a_i^* = 0,4278 \cdot p_{K_i} \cdot \left(\frac{T_{K_i}}{T} \right)^{2,5} \quad b_i^* = 0,0867 \cdot p_{K_i} \cdot \frac{T_{K_i}}{T}$$

$$a_m^* = \sum_i \psi_i \cdot a_i^*$$

$$b_m^* = \sum_i \psi_i \cdot b_i^*$$

Abbildung C- 2 veranschaulicht die nach Gleichung C- 5 berechneten Fugazitätskoeffizienten der Biogaskomponenten graphisch. Dabei wurde von der o.g., repräsentativ gewählten Biogaszusammensetzung ausgegangen.

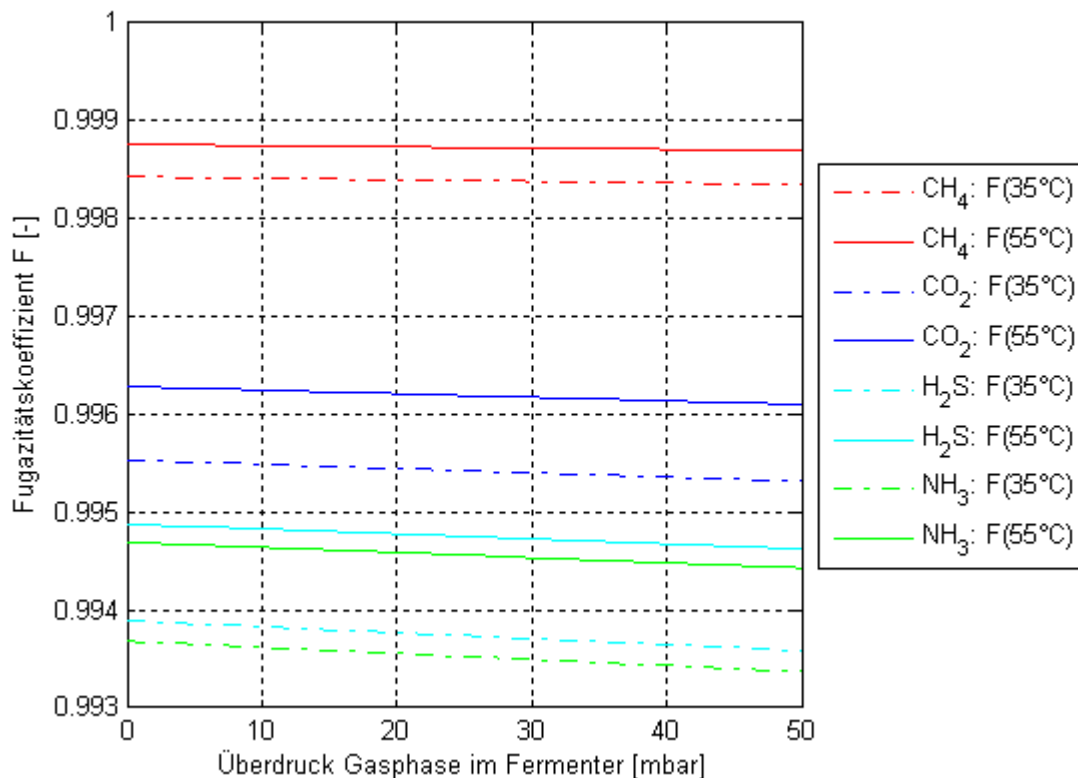


Abbildung C- 2: Fugazitätskoeffizienten der Biogaskomponenten nach der Zustandsgleichung für Gasgemische von REDLICH-KWONG (Gleichung C-5)

Es ist zu schlussfolgern, dass die Fugazitätskoeffizienten der Biogaskomponenten sowohl im mesophilen als auch im thermophilen Temperaturbereich sowie bei entsprechendem Überdruck im Fermenter mit guter Genauigkeit zu eins angenommen werden können.